1918. No. 6—8

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 97,

SECHSTES BIS ACHTES HEFT.

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
POSTSTRASSE 15.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

151. Paul Jannasch und Robert Leiste: Die quantitative Analyse der Wolframverbindungen im Tetrachlorkohlenstoffstrome 141

152. Paul Jannasch und Otto Laubi: Über die quantitative Analyse von Molybdänverbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff . 154

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universität Heidelberg und der städtischen Handels-Hochschule Cöln.

August Darapsky: Über Hydrazinosäuren. Zweite Abhandlung . 182

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Ferdinand Mauthner: Über neue synthetische Glucoside . . . 217

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

Hermann Grossmann und Kurt Brauer: Zur Kenntnis der Rotationsdispersion und „Inversion" des l-Menthons. (Eingegangen 15. Juni 1918.)

Hans Meerwein: Über 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde und deren Umlagerung in δ-Lactone, Konstitution und Bildungsweise der Anacardsäure, Diäthylcarbobenzolsäure und verwandter Verbindungen. (Eingegangen 17. Juni 1918.)

Franz Wenzel: Die chemische Struktur der Atome. I. Die typischen Elemente. II. Die Valenzmassen und ihre Bindungsarten. III. Die Stereoisomerie der Ammoniumverbindungen. IV. Das metallische Kohlenstoffatom. (Eingegangen 22. Juni 1918.)

E. Knoevenagel: Untersuchungen in der Citralreihe. Kondensationen von Citral mit Acetessigester. (Eingegangen 7. Juli 1918.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

151. Die quantitative Analyse der Wolframverbindungen im Tetrachlorkohlenstoffstrome;

von

Paul Jannasch und **Robert Leiste.**

(Eingegangen am 25. März 1918.)

Die in Nachfolgendem beschriebenen Trennungen des Wolframs von den Basen durch Destillation der Wolframate im Tetrachlorkohlenstoffstrom beruhen auf der Bildung eines flüchtigen Gemisches verschiedener Chlorierungsstufen des Wolframs und auf der leichten Zersetzbarkeit dieser Chloride durch angesäuertes Wasser, wobei sich sämtliches Wolfram in Form der direkt wägbaren Wolframsäure als gelber, in Säuren unlöslicher Niederschlag abscheidet. Das in vielen Fällen unumgängliche Aufschließen der Substanz durch Schmelzen derselben mit Binatriumcarbonat kommt hierbei in Wegfall. Im Gegensatz zu der Fällung des Wolframs aus alkalischen Lösungen erfolgt sie nun direkt in stark verdünnten Mineralsäuren, wodurch eine nebensächliche Bildung von nicht fällbarer Metawolframsäure verhindert wird.

Die zur Abdestillation des Wolframs in einem mit Tetrachlorkohlensttoff beladenen Kohlensäurestrome erforderliche Arbeitsart, sowie die Apparatur dazu, ist schon früher von uns[1]) ausführlich beschrieben worden, weshalb an dieser Stelle der Hinweis darauf genügen mag.

---

[1]) Dies Journ. [2] 88, 136 u. 273 (1913).

1. Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Wolframsäureanhydrid.

0,2792 g chemisch reine, fein zerriebene, bei 100° getrocknete Wolframsäure wurden ohne jeglichen Zuschlag im Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt und etwa in die Mitte des Quarzrohres geschoben. Wir erhitzten zunächst nur mit klein gestellten Flammen. Sogleich nach Einleiten der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe färbte sich die Substanz dunkelgrün und im Rohre trat auf seiner ganzen vorderen Länge ein gelber Beschlag auf. Gleichzeitig begann lebhaft unter heftigem Verlauf die Sublimation gelblichbrauner Flocken, welche sich größtenteils im Kugelschliff der Hauptvorlage absetzten. Nach ca. $^1/_2$—1stündiger Destillation war auch der gelbe Beschlag im Rohr vollständig verflüchtigt. Die nunmehr im vorderen Ende des Kugelrohres abgesetzten braunen Flocken ließen sich innerhalb einiger Minuten mittels Fächelflamme unter gleichzeitiger Durchlichtung von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen in die Vorlage treiben. Das Schiffchen erwies sich schon nach 20 Minuten Einwirkungsdauer absolut frei von Substanz. Der zur Verflüchtigung des gesamten Rohrinhalts erforderliche Hitzegrad lag weit unter Dunkelrotglut. Vorlage und Kugeltreppe hatten wir mit schwach salpetersaurem Wasser beschickt. Die einzelnen in der Vorlage übergehenden Tropfen bewirkten in der Flüssigkeit eine milchweiße Trübung unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelben Niederschlages. Eine Bildung von Wolframhexachlorid (schwarzviolette Krystalle) konnte direkt nicht beobachtet werden. Nach Beendigung des Versuches wurde die Vorlageflüssigkeit samt Niedenschlag quantitativ in eine Porzellanschale übergeführt und zur Trockne gedampft. Die im Kugeleinschliff und Ableitungsrohr hinterbliebenen Zersetzungsprodukte lösten wir gesondert mittels warmem Ammoniak heraus, dampften die Lösung ein, nahmen mit wenig Ammoniak auf und führten sie in einen gewogenen Porzellantiegel über, worin wir zur Verjagung der Ammonsalze dreimal mit konzentrierter Salpetersäure abrauchten und schließlich schwach glühten. Der Tiegelrückstand besaß nach Eindampfen und Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure eine gelbe Farbe, welche bei schwachem Glühen zuerst in

Graugrün umschlug, am Ende aber die wieder normale, charakteristisch orangegelbe, beim Erkalten hellgelbe Farbe annahm. Nachdem wir nunmehr die Hauptmenge des in der Porzellanschale eingedampften Niederschlages mit wenig verdünnter Salpetersäure aufgenommen, filtriert und mit schwach salpetersaurem Wasser gewaschen hatten, gaben wir das zuvor getrocknete Filter in denselben Tigel, veraschten vorsichtig und glühten bis zum konstanten Gewicht. Die Gesamtwägung ergab: 0,2788 WO_3. Der Verlauf unserer Destillation war somit ein quantitativer, denn die Differenz von 0,0004 liegt innerhalb der Grenzen der Arbeitsfehler.

Alles Filtrat nebst Waschwasser von den Wolframsäureausscheidungen wurde zur Trockne gedampft, die Salpetersäure verjagt, der Rest mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit metallischem Zink auf etwaige Spuren von Wolframsäure geprüft, aber mit negativem Ergebnis.

2. Verflüchtigung des Wolframs aus Ammonwolframat.

Zur Anwendung gelangte ein Präparat von Kahlbaum mit einem Gehalt von 81,69 % Wolframsäure, von welchem wir 0,3532 g ohne jegliche Zuschläge im Quarzschiffchen verteilten. Der Verlauf der Erscheinungen im Rohre während der Destillation gestaltete sich ähnlich denjenigen bei der freien Wolframsäure. Schon eine halbe Stunde nach gänzlichem Aufhören der Sublimatbildung konnte der Inhalt des Kugelrohres mittels Fächelflamme leicht und vollständig in die Vorlage hinübergeführt werden. Im Hauptrohr hinterblieb nur eine kleine Menge ausgeschiedenen Kohlenstoffs. Das Schiffchen enthielt noch etwas weiße krystallinische Substanz, welche sich leicht in Wasser löste und als Chlorammonium identifizierte. Wolfram war darin nicht nachweisbar. Das diesmal in salzsaurer Lösung aufgenommene Destillat wurde eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter heißer Salzsäure aufgenommen und die Gesamtwolframsäure wie im vorhergegangenen Versuch zu 0,2880 WO_3 bestimmt

= 81,55 % (Theorie: 81,69 %).

Eine Prüfung des salzsauren Filtrates mit Tolidinchlorhydrat auf Wolframgehalt ergab ein negatives Resultat, denn

es entstand in der Lösung nach 24stündigem Stehen nicht die geringste Trübung. Hinsichtlich der Wahl der Säuren für die Vorlageflüssigkeit ist noch zu bemerken, daß die Salpetersäure hierfür geeigneter erscheint, als Salzsäure. Der in salpetersaurer Lösung abgeschiedene Niederschlag läßt sich leichter mittels Federbürste[1]) aus dem Eindampfgefäß aufs Filter bringen, während die Fällung in salzsaurer Lösung fester am Boden der Schale haftet und nur mit einiger Mühe quantitativ abgelöst werden kann. Für die nachfolgende Prüfung des Filtrates mit Tolidin ist die Wahl der Säure belanglos, da das Filtrat doch zuvor immer eingetrocknet werden muß. Praktisch erscheint es am besten, einer nur Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit beim Eindampfen Salpetersäure hinzuzufügen.

3. Trennung des Wolframs von Natrium.

Als Ausgangsmaterial diente $Na_2WO_4.2H_2O$ mit einem wirklichen Gehalt von 70,30% Wolframsäure.

Eingewogen wurden 0,7406 der im Exsiccator längere Zeit vorgetrockneten Substanz. Der Gehalt an Konstitutionswasser bedingte ein vorangehendes Trocknen derselben bei dunkler Rotglut im Kohlensäurestrome. Die Zersetzung begann sofort nach Einleiten des Dampfes. Mit dem gelben Beschlage an den Rohrwandungen trat gleichzeitig ein braunes flockiges Sublimat auf, ebenso nahm der Inhalt des Schiffchens eine braune Farbe an, welche allmählich über Gelb in Weiß überging. Letzterer Farbenumschlag erfolgte bereits nach 40 Minuten mäßigen Erhitzens und deutete zugleich darauf hin, daß die Substanz keine Wolframsäure mehr enthalte. Zur Sicherheit wurde die Einwirkungsdauer noch um weitere 20 Minuten verlängert, worauf das Übertreiben der braunen Flocken im Kohlensäurestrome mittels Fächelflamme in die Vorlage erfolgte. Nach Erkalten des Apparates wurde der weiße krystallinische Rückstand des Schiffchens in heißem Wasser gelöst und ergab nach Ansäuern mit Salzsäure auf

---

[1]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse von P. Jannasch, II. Aufl., S. 4 und M. Dittrich, Chemisches Praktikum. Quantitative Analyse S. 10.

Zugabe von metallischem Zink keine Reaktion auf Wolframsäure mehr. Die Verarbeitung des Destillates geschah in der bereits beschriebenen Weise.

Sie lieferte

$= 0{,}5222\ WO_3 = 70{,}51\%$, anstatt $70{,}30\%$.

4. Trennung des Wolframs von Calcium.

Zur Verwendung hierfür kam ein Präparat von Kahlbaum mit einem Gehalt von $80{,}55\%$ Wolframsäure. 0,9466 g feinstes Pulver wurden znächst ohne Zuschlag von Quarzpulver der Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffdampfes ausgesetzt und zwar im Laufe zweier Stunden bei mäßiger Hitze und darauf weitere zwei Stunden lang bei dunkler Rotglut. Der Reaktionsverlauf machte sich an dem Auftreten des gelben Beschlages bemerkbar, den wir periodisch im Kohlensäurestrome mittels freier Flamme in die Vorlage überdestillierten. Erst nachdem das Auftreten desselben aussetzte, konnte mit Sicherheit das Ende der Einwirkung angenommen werden. Der Inhalt des Schiffchens war vollständig zusammengeschmolzen und löste sich unter Zischen bis auf einen geringen Rückstand in warmem Wasser. Nach Zugabe von Salzsäure ging jedoch alles in Lösung. Die Annahme, daß die Verflüchtigung der Wolframsäure infolge der Bildung von Chlorcalciumschmelze eine unvollständige gewesen, fand bei der nachträglichen Analyse des Rückstandes ihre Bestätigung, denn sie ergab einen nicht verflüchtigten Anteil von 0,0446 $WO_3 = 4{,}50\%$.

Das geschmolzene Calciumchlorid hatte demnach hier in analoger Weise, wie früher bei der Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Calciumsalzen[1]) einen geringen Teil der Wolframsäure durch mechanisches Einschließen zurückgehalten, woraus ohne weiteres hervorgeht, daß ein quantitativer Verlauf ohne Zuschläge zu dem Calciumwolframat nicht zu erzielen ist.

Nunmehr wurden 0,3766 g Substanz innigst mit ca. 2,0 g Kaliumchlorid verrieben und dieses Gemisch zunächst bei mäßiger Hitze im Laufe zweier Stunden der Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrome unterworfen. Da hierbei nach

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 22 (1908).

jedesmaligem Abtreiben des Sublimates mittels Fächelflamme in die Vorlage stets ein neuer Beschlag im kälteren Rohrteile auftrat und die bräunliche Färbung der Substanz im Schiffchen nicht in rein weiß umgeschlagen war, erschien es zweckmäßig, die Temperatur des Rohres zu steigern. Nach weiterer einstündiger Einwirkung bei dunkler Rotglut hörte das Auftreten des Sublimates gänzlich auf. Um das Aussehen der Substanz im Schiffchen zu prüfen, wurde nun die Hitze stark erniedrigt, wonach uns die citronengelbe Farbe des Schiffcheninhaltes sagte, daß die Reaktion noch nicht beendet sei. Nunmehr wurde die Hitze bis zur hellen Rotglut gesteigert, bei welcher das Auftreten des Sublimates im Rohr von neuem einsetzte. Nach weiteren 20 Minuten Einwirkungsdauer blieb das Rohr vollständig rein und die erkaltete Substanz im Schiffchen von weißer Farbe. Der nur schwach zusammengesinterte Inhalt des Schiffchens löste sich jetzt vollständig in heißem Wasser auf und zeigte auf Zusatz von Salzsäure und Zink nicht die geringste Farbenreaktion auf Wolfram. Die Destillation war somit eine quantitative. Eine Bestimmung der Wolframsäure im Destillat ergab

$$= 0{,}3032\ WO_3 = 80{,}51\%\ WO_3, \text{ anstatt } 80{,}55\%.$$

5. Trennung des Wolframs von Blei.

Zur Ausführung der Versuche diente bei 110° getrocknetes künstlich dargestelltes $PbWO_4$ (Präparat von Kahlbaum) mit einem Gehalt von 50,98% Wolframsäure. Zunächst konnte durch Vorversuche festgestellt werden, daß das bei der Zersetzung des Sublimates auftretende Bleichlorid von ungemein hoher Flüchtigkeit ist und sich durch alleinige Anwendung niedriger Reaktionstemperatur ohne Zuhilfenahme eines Glaswollefilters nicht im Rohr zurückhalten läßt. Dem zufolge wurde nun ein neuer Trennungsversuch unter Einschaltung eines 6 cm langen Glaswollebausches angestellt. Nach Vertreibung des hygroskopischen Wassergehaltes im Kohlensäurestrome begann die Sublimation des Wolframs im Tetrachlorkohlenstoffdampf bereits bei mäßiger Hitze unter gleichzeitiger Abscheidung des flüchtigen Bleichlorids im Rohr. Die angewandte Hitze lag unter Dunkelrotglut, wobei wir nur den

das Schiffchen enthaltenden Rohrteil mit Kacheln zulegten; der vordere, das Glaswollfilter enthaltende Teil des Rohres blieb kalt, und nur von Zeit zu Zeit unternahmen wir die Entfernung des Kondensats mittels kleiner Fächelflamme aus demselben in die Vorlage. Diese Operation mußte stets mit großer Vorsicht geschehen, da das Bleichloridsublimat allmählich fast vollständig den Glaswollebausch durchdrang. Als der Inhalt des Schiffchens eine rein weiße Farbe angenommen hatte, was sich in ca. einer Stunde vollzog, wurde die Destillation unterbrochen und der Rest des Kondensats zusammen mit dem von der Glaswolle zurückgehaltenen braunen Wolframsublimat im Kohlensäurestrome in die Vorlage geleitet. Die im Schiffchen hinterbliebene, körnigkrystallinische Masse ließ sich nach Erkalten vollständig aus demselben herausschütten und löste sich leicht in heißem, schwach salzsaurem Wasser, aus welchem das Bleichlorid nach längerem Stehenlassen sich in Gestalt krystallinischer Nadeln abschied. Im Rückstand des Schiffchens konnte keine Spur von Wolfram mehr nachgewiesen werden, die Umsetzung war also quantitativ gewesen. Die Auskochung des Glaswollefilters hingegen ergab eine größere Menge gelber Wolframsäure, was uns lehrte, daß der Hitzegrad der für die Vertreibung des Wolframsublimates aus der Glaswolle angewandten Fächelflamme ein zu niedriger war. Leider gestattete die zu große Flüchtigkeit des Bleichlorids nicht die Anwendung höherer Temperaturen und so mußte der obige Weg zur Trennung von Wolfram und Bleichlorid vorläufig von uns aufgegeben werden.

Nunmehr versuchten wir, das Bleiwolframat unter Anwendung niedrigster, mit dem Ofen erzielbarer Temperatur durch Tetrachlorkohlenstoffdampf zu zersetzen und die Zersetzungsprodukte möglichst im Rohre zurückzuhalten, aber erst nach vollständiger Entfernung der Wolframsäure aus dem Schiffchen diese im Kohlensäurestrome in die Vorlage hinüberzutreiben. Das Verfahren führte zum erwünschten Ziele. Erhitzt wurde das Rohr (nach Entfernung sämtlicher Kacheln) nur unmittelbar unter dem Schiffchen, wobei wir die Tetrachlorkohlenstoffatmosphäre derart mit Kohlensäure verdünnten, daß auf ca. 120—150 Blasen Kohlensäure pro Minute ca. 10 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff in den Vergaser gelangten.

Diese starke Verdünnung erwies sich als vollkommen ausreichend zur Zersetzung der Substanz. Von der Verwendung eines Glaswollefilters konnte man absehen. Die gelbe Sublimatbildung, welche sich sogleich nach Heißwerden des Rohres einstellte, hörte nach ca. $1^1/_2$stündiger Einwirkungsdauer auf. Von diesem Punkte an muß nun die Destillation so lange fortgesetzt werden, bis die Substanz im Schiffchen ein rein weißes Aussehen angenommen hat. Nunmehr wurde unter lebhaftem Durchleiten von Kohlensäure das im Rohre angesammelte gelbe Sublimat mittels freier Flamme in die Vorlage gejagt, was sich sehr leicht und rasch vollzog. Nach Kaltwerden des Apparates sah das Rohr quantitativ rein aus und in der Auskochung desselben mit verdünnter Salzsäure ließ sich weder die Gegenwart von Blei, noch von Wolfram nachweisen. Der Rückstand im Schiffchen löste sich leicht in verdünnter heißer Salzsäure nach Zusatz von etwas Chlorwasser und enthielt keine Spur von Wolfram mehr. Das Blei wurde aus dieser Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt usw.

Die Wägung lieferte

0,2705 $PbSO_4$ = 0,1990 PbO = 48,99% (Theorie: 49,02).

Es war uns mithin nach diesem Verfahren gelungen, das Blei quantitativ im Schiffchen zurückzuhalten.

Hierauf dampften wir das salpetersaure Destillat auf dem Wasserbade zur Trockne, verrührten die abgeschiedene Wolframsäure mit verdünnter Salpetersäure, filtrierten, wuschen mit salpetersaurem Wasser, weil mit reinem, unangesäuertem Wasser behandelt die Wolframsäure durch das Filter läuft, und veraschten den gesamten Niederschlag wie sonst.

Wir erhielten hierbei

0,2063 WO_3 = 50,79% (Theorie: 50,98).

Das eingetrocknete Filtrat der Wolframsäurefällung mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen, ergab nach 12stündigem Stehen mit Tolidinchlorhydrat nicht die geringste Reaktion auf Wolfram.

6. Verflüchtigung der Wolframsäure aus Scheelit.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Trennung des Wolframs von Calcium im künstlichen Calciumwolframat voll-

zog, ließ eine solche auch bei Verwendung des natürlichen Calciumwolframates, des Scheelits, erwarten. Zum Versuch dienten gut ausgebildete Krystalle vom Fundorte Zinnwald. Das feinst gepulverte Mineral wurde nach Verteilung desselben im Quarzschiffchen ohne jeglichen Zuschlag der Destillation unterworfen. Die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs erfolgte viel rascher und intensiver als beim präparierten Calciumwolframat. Sofort nach Einleitung der Reaktion begann die Abscheidung des gelben Sublimates im Rohr und es konnte dieses leicht im Kohlensäurestrome in die Vorlage übergeführt werden. Die Temperatur blieb zunächst unter Rotglut, bis die Sublimation im Rohr nach jedesmaligem Überführen der schon vorhandenen in die Vorlage gänzlich aufhörte, was nach ca. 2 Stunden der Fall war. Darauf erhöhten wir die Hitze auf Dunkelrotglut, und hierbei destillierte innerhalb einer weiteren Stunde auch der letzte Anteil an Wolframsäure aus dem Scheelit heraus. Das Sublimat im Rohr nahm jetzt eine rote Färbung an, welche nach beendeter Einwirkung beim Durchleiten von Kohlensäure durch den Apparat wieder in Gelb überging. Der pulverförmige, nicht gesinterte Inhalt des Schiffchens löste sich unter Zischen in heißem Wasser und ergab bei Behandlung mit Salzsäure und Zink nicht die geringste Wolframfärbung. Auch das Rohr erwies sich als quantitativ rein.

Die Bestimmung der Wolframsäure im Destillat erfolgte in der bereits früher beschriebenen Weise und ergab für 0,4576 g angewandten Scheelits

$$0{,}3674\ WO_3 = 80{,}29\,\%\ \text{(Theorie: 80,5)}.$$

Das Filtrat dieser Wolframsäurefällung war ebenfalls absolut frei von Wolfram.

7. Verflüchtigung der Wolframsäure aus Wolframit.

Für die Versuche lagen gut ausgebildete Krystalle dieses Minerals aus Zinnwald vor, welches seiner chemischen Zusammensetzung nach aus einer isomorphen Mischung von Eisen- und Manganwolframat besteht. Um Anhaltspunkte für den Grad der Flüchtigkeit des Eisens bei der Tetrachlorkohlenstoffeinwirkung zu erlangen, unterwarfen wir die feinst ge-

pulverte Substanz zunächst ohne jeglichen Zuschlag bei niedriger Temperatur der Destillation, wobei sich vorn im Rohr ein ca. 7 cm langer Glaswollepfropfen befand und der kalt gehaltene vordere Teil desselben nur periodisch mit der Fächelflamme behandelt wurde, um das Durchgehen von Eisenchlorid möglichst zu verhindern. Im Verlaufe einer 2stündigen Einwirkung verflüchtigte sich aus der Substanz ein karmoisinrotes Sublimat, welches sich in Berührung mit der salpetersauren Vorlageflüssigkeit allmählich zu gelber Wolframsäure umsetzte. Nach Beendigung des Versuches hatte der Inhalt des Schiffchens das Ansehen einer blaßrosa gefärbten, leicht gesinterten Masse. Diese wurde mit heißem Wasser herausgelöst unter Hinterlassung geringer Mengen eines braunen Rückstandes. Nach Zugabe von Salzsäure kochten wir das Ganze und filtrierten. Im Filtrat ließ sich keine Wolframsäure nachweisen. Der Rückstand auf dem Filter wurde nun mit heißem Ammoniak wiederholt extrahiert, die Lösung eingeengt und mit Salzsäure angesäuert. Sie zeigte, mit Zink behandelt, deutlich die Anwesenheit von Wolfram. Temperatur, bzw. Zeitdauer der Einwirkung hatten mithin für einen quantitativen Verlauf der Umsetzung nicht genügt. Jetzt behandelten wir auch das Sublimat im Kugelschliff mit heißem Ammoniak, und konnten darin reichlich Eisen nachweisen. Das Glaswollefilter war also, trotz niedriger Reaktionstemperatur und vorsichtiger Behandlung desselben mit der freien Flamme nicht ausreichend zur vollkommenen Zurückhaltung des Eisenchlorids im Rohr gewesen. Bei der genauen Beobachtung des ganzen experimentellen Vorganges machte es den Eindruck, als ob das Eisenchlorid bei Gegenwart von Wolframsäure einen höheren Flüchtigkeitsgrad besäße.

Um festzustellen, ob eine quantitative Umsetzung (ohne Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Eisenchlorids) der Substanz auf dem gleichen Wege durch Anwendung eines höheren Hitzegrades und längerer Einwirkungsdauer des Tetrachlorkohlenstoffdampfes zu erzielen sei, wiederholten wir den Versuch mit 0,6428 g Wolframit bei dunkler Rotglut. Nach $2^1/_2$stündiger Reaktionsdauer trat hierbei keine weitere Sublimation mehr im Rohre auf, worauf wir das gesamte von dem Glaswollefilter aufgenommene Tetrachlorkohlenstoffkondensat

unter möglichst schwacher Erwärmung im Kohlensäurestrome in die Vorlage trieben. Hierbei gelangten nur geringe Mengen von Eisenchlorid in den Kugelschliff, jedoch nicht in die Vorlageflüssigkeit. Der braune, zusammengeschmolzene Rückstand im Schiffchen war leicht in verdünnter Salpetersäure löslich und ergab diesmal nicht die geringste Reaktion auf Wolfram. Im heißen ammoniakalischen Auszuge des Rohres und Gasfilters konnte gleichfalls kein Wolfram nachgewiesen werden. Das eisenchloridhaltige Sublimat im Kugeleinschliff wurde mit heißem Ammoniak herausgelöst, von dem abgeschiedenen $Fe(OH)_3$ durch Filtration getrennt, eingetrocknet, zur Ausfällung der Wolframsäure mit Salpetersäure abgedampft, zu der Hauptmenge des Destillates gegeben und schließlich der Gesamtgehalt an Wolframsäure wie gewöhnlich bestimmt. Wir erhielten

$$0{,}4872\ WO_3 = 75{,}79\,\%\ \text{(Theorie: 75,62)}.$$

Im Filtrate der Wolframsäurefällung war mit Kaliumrhodanid kein Eisen nachweisbar.

Der günstige Einfluß des Kaliumchlorids als Zuschlag zu der zu zersetzenden Substanz, wie wir solchen schon bei der Analyse des Vivianits beobachteten[1]), sollte nunmehr auch beim Wolframit von uns erprobt werden.

Hierzu wurden 0,7034 g Wolframit mit ca. 3,0 g Kaliumchlorid feinst verrieben und dieses Gemisch im Laufe dreier Stunden der Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrome unterworfen unter Anwendung von nur beginnender Dunkelrotglut. Von der Verwendung eines Glaswollefilters sahen wir hierbei ab. Der Übergang der Wolframsäure erfolgte unter gleichen Erscheinungen, wie bei den vorhergegangenen Versuchen. Der Rückstand im Schiffchen erwies sich als vollständig wolframsäurefrei. Im Rohre fand sich diesmal nur eine geringe Menge von Eisenchlorid vor, in dem Kugeleinschliff jedoch keine Spur davon. Das tetrachlorkohlenstoffhaltige, einen hellgelben Niederschlag von Wolframsäure enthaltende Destillat wurde mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 281 (1913).

mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen und der Wolframsäuregehalt in demselben wie früher bestimmt. Er war

0,5324 WO_3 = 75,68% (Theorie: 75,62).

Die Resultate obiger Versuchsreihe haben somit ergeben, daß sich die Wolframsäure aus den technisch-wichtigen, für die Gewinnung des Wolframs hauptsächlich in Betracht kommenden Mineralien, dem Scheelit und Wolframit, mit Leichtigkeit durch direkte Erwärmung derselben im Tetrachlorkohlenstoffstrome unter Anwendung mäßiger Hitzegrade quantitativ isolieren läßt. Die Einfachheit dieses Verfahrens gegenüber den früher angewandten Gewinnungsmethoden der Wolframsäure ist aus nachstehender Angabe ersichtlich.

Nach einem Verfahren von Clotten[1]) werden zur Gewinnung von Wolfram aus den Erzen letztere durch Aufschließen mittels Natriumbisulfats unter Zuschlag von Kalk bzw. Calciumsalzen bei einer Temperatur von ca. 800° gewonnen. Die hierbei entstehende Schmelze, welche alles Wolfram als Natriumwolframat enthält, erfordert darauf eine besondere weitere Verarbeitung.

Nach dem Verfahren der Elektrochem. Fabrik Kempen a. Rh. werden die Erze gleichfalls durch Schmelze mittels Natriumbisulfat aufgeschlossen unter Zusatz einer für die Bildung neutraler Sulfate der Fremdmetalle hinreichenden Menge von Schwefelsäure, worauf man die Schmelze auslaugt, und zwar unmittelbar oder nach einem vorhergegangenen Reduktions- und darauffolgendem Oxydationsprozeß. Aus der so erhaltenen Lösung wird die Wolframsäure nach elektrolytischer Abscheidung der gelösten Fremdmetalle durch Säuren ausgefällt.

Die nach einem der üblichen Verfahren gewonnene Wolframsäure dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung des reinen, für die Wolframstahlindustrie, sowie auch Glühlampenfabrikation so wichtigen metallischen Wolframs: nach der Methode von Moissan[2]) durch Erhitzen der Wolframsäure mit Zucker-

---

[1]) Chem. Centr. 1903, I, S. 1384.
[2]) Compt. rend. 123, 13.

kohle im elektrischen Ofen, nach Delépine[1]) durch deren Reduktion mit Zink bei Rotglut und Behandlung des Produktes mit Salzsäure und Salpetersäure; ferner nach Stavenhagen[2]) aus Wolframsäure und Aluminium unter Zuhilfenahme flüssiger Luft.

Von analytischen Verfahren möge noch die neuere von Nicolardot[3]) ausgearbeitete Methode Erwähnung finden, nach welcher das Wolframmineral mit Kali zunächst geschmolzen und darauf in Lösung gebracht wird. Aus dieser Lösung werden dann sämtliche Basen bis auf Kieselsäure mittels recht umständlicher Teilfällungen entfernt und zum Schluß die Wolframsäure von der Kieselsäure durch ein Gemisch von Chloroformdampf und nicht völlig trockner Luft getrennt.

Die unmittelbare und sehr einfache Reinisolierung der Wolframsäure aus ihren natürlichen Erzen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode war für uns die Veranlassung, dieses Verfahren patentieren zu lassen (Deutsches Reichspatent Nr. 266973).

---

[1]) Compt. rend. **131**, 184.
[2]) Ber. **32**, 3064 (1899).
[3]) Chem. Centr. **1908**, II, S. 2037.

152. Über die quantitative Analyse von Molybdänverbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff;

von

Paul Jannasch und **Otto Laubi.**

(Eingegangen am 25. März 1918.)

Vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der Untersuchungen, die Jannasch und seine Schüler über die quantitative Trennung der Vanadin-, Phosphor- und Wolframsäure im gasförmigen Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt haben.

M. Demarçay beobachtete zuerst eine Umwandlung von Molybdänsäure in Molybdäntrichlorid bei der Einwirkung von gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff.[1]) Nach einem späteren Versuch von Quantin[2]) gibt Molybdäntrioxyd mit Tetrachlorkohlenstoffdampf bei Dunkelrotglut ein Gemenge von Molybdänoxychlorid und Molybdänchlorid, das in Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich ist. Die dunkelrote Lösung wird an feuchter Luft augenblicklich blau.

Diese ersten Mitteilungen über den fraglichen Gegenstand beziehen sich nur auf kleine qualitative und präparative Proben.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Molybdäns.

Dieselbe wird nach den folgenden Methoden ausgeführt. Liegt das Molybdän als Ammonmolybdat vor, so erfolgt die Wägung in seiner beständigen Form als Molybdäntrioxyd. Man erhitzt zu diesem Zwecke das Ammonmolybdat bis zur schwachen Rotglut in einem Porzellantiegel, dessen Wände möglichst dünn sind.

Handelt es sich darum, das Molybdän aus einer Alkalicarbonatschmelze abzuscheiden, welche das Molybdän als

[1]) Compt. rend. **104**, 223 (1887).
[2]) Compt. rend. **106**, 1075 (1888).

Alkalimolybdat enthält, so geschieht dies gewöhnlich in Form seines Sulfids oder seiner Mercuroverbindung.

Nach Hildebrand[1]) erfolgt die Abscheidung des Molybdäns als Mercuromolybdat in nachstehender Weise:

Man neutralisiert den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure und versetzt die schwach alkalische Lösung in der Kälte mit einer ganz schwach sauren Lösung von Mercuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den schwarzen, aus Mercurocarbonat und Mercuromolybdat bestehenden Niederschlag sich völlig absetzen, filtriert und wäscht ihn mit verdünnter Mercuronitratlösung. Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, soviel als möglich davon auf ein glattes, flaches Porzellanschälchen gebracht, der am Filter haftende Rest in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel aufgefangen, zur Trockne verdampft und nun die Hauptmenge des Niederschlages hinzugefügt, alles sehr sorgfältig über kleinem Flämmchen bis zur völligen Verjagung des Quecksilbers erhitzt und das zurückbleibende Molybdäntrioxyd gewogen. Aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung kann man das Molybdän als Molybdänsäure durch Ausscheidung als Trisulfid bestimmen. Mennicke[2]) sättigt zu diesem Zwecke die kalte Lösung in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff, verschließt sie alsdann, erhitzt nun im Wasserbade bis zum völligen Absetzen des Niederschlages, läßt erkalten, filtriert durch einen tarierten Goochtiegel, wäscht erst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion aus, trocknet im Luftbad bei 100 bis 105°, stellt den Tiegel in einen solchen aus Nickel, bedeckt ersteren mit einem Uhrglas, erhitzt zunächst mit sehr kleiner Flamme und nimmt das Uhrglas fort, sobald der Geruch nach schwefliger Säure aufhört. Hierauf wird bei offenem Tiegel derart erhitzt, daß der Boden des Nickeltiegels schwach glüht (350—400°) und für die Substanz ein konstantes Gewicht erhalten ist. Obgleich die so resultierende Molybdänsäure meist

[1]) Treadwell, Analytische Chemie, II. Bd., S. 191 (1903).

[2]) H. Mennicke, Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadiums, sowie deren Erze, Stähle, Legierungen und Verbindungen S. 18 (1913).

Spuren von Schwefelsäure zurückhält und gewöhnlich etwas bläulich aussieht, sind die Ergebnisse doch hinreichend genau. Befindet sich das Molybdän in alkalischer Lösung, so setzt man vorsichtig überschüssiges Schwefelammonium zu bzw. übersättigt mit Schwefelwasserstoff, worauf man die Lösung in eine Druckflasche überspült, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, nochmals Schwefelwasserstoff einleitet und am Ende weiter wie oben verfährt. Zu Beginn unserer Arbeit versuchten wir, das bereits für Wolfram bekannte Bestimmungsverfahren mittels Orthotolidin nach Knorre[1]) ebenfalls auf Molybdän zu übertragen. Wie jedoch die nachstehenden drei Versuche deutlich zeigen, läßt sich diese Methode nicht für eine genaue quantitative Fällung des Molybdäns verwenden.

1. Versuch.

Die Herstellung der Fällungslösung erfolgte nach Knorre durch Suspension von 20 g o-Tolidin ($NH_2.CH_3.C_6H_3.C_6H_3.CH_3.NH_2$) in Wasser, Zugabe von 28 ccm Salzsäure 1,12, Erwärmen des gebildeten Tolidinchlorhydrats und Verdünnen desselben (nach Filtration) auf ein Liter. 0,2521 g reine Molybdänsäure wurden mit so viel Ammoniak versetzt, daß sich die Substanz gerade löste, worauf man einen ganz geringen Überschuß von Salzsäure hinzufügte. Auf Zusatz von 50 ccm o-Tolidin schied sich ein schmutziggrüner Niederschlag aus. Wir ließen nun das Ganze während 10 Minuten in einem bedeckten Becherglas auf dem Wasserbade stehen. Jetzt wurde die gekühlte Lösung abfiltriert und der Niederschlag mit tolidinhaltigem Wasser (1 Tolidinlösung : 35 Wasser) ausgewaschen. Filter samt Inhalt glühten wir in einem Porzellantiegel bei schwacher Rotglut bis zu konstantem Gewicht.

Resultat: 0,2521 g lieferten 0,0866 g MoO_3 = 34,35% statt 100%.

Das Filtrat wurde in einer tarierten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, vorsichtig geglüht und der hellgelbe Rückstand, bestehend aus Molybdäntrioxyd, gewogen.

Gefunden: 0,1635 g MoO_3 oder gleich 64,85% der abgewogenen Molybdänsäure.

---

[1]) Ber. 38, 783, 789 (1905).

2. Versuch.

Für diesen Versuch bereiteten wir uns nachstehende Fällungslösung:

2 g o-Tolidin wurden in ca. 30 ccm Wasser suspendiert, unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Essigsäure. Nach einstündigem Digerieren auf dem Wasserbade hatte sich alles gelöst. Die Lösung wurde filtriert und auf 100 ccm verdünnt. Zur Fällung verwandten wir 0,2568 g reine Molybdänsäure. Diese lösten wir, wie oben, in wenig überschüssigem Ammoniak und säuerten die Lösung mit konzentrierter Essigsäure an. Auf Zusatz von 50 ccm des o-Tolidinacetats erhielten wir nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade abermals einen flockigen Niederschlag. Die abgekühlte Lösung läßt man über Nacht stehen, filtriert durch ein quantitatives Filter und wäscht den Rückstand auf demselben mit tolidinhaltigem Wasser aus. Filter mit Inhalt wurden wieder analog, wie bei Versuch 1, in einem tarierten Porzellantiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Resultat: 0,2568 g gaben 0,2474 g MoO_3 = 97,12%.

Das Filtrat wurde in einer tarierten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, vorsichtig geglüht und der hellgelbe Rückstand von Molybdäntrioxyd gewogen.

Gefunden: 0,0068 g MoO_3 oder gleich 2,64% der abgewogenen Molybdänsäure.

3. Versuch.

Als Fällungslösung verwandten wir bei diesem Versuch eine ameisensaure Lösung von o-Tolidin, welche wir uns in der oben beschriebenen Art herstellten. Zur Analyse benutzten wir eine schwach ameisensaure Lösung der Molybdänsäure, wozu man dieselbe eben in Ammoniak löst und wieder mit Ameisensäure schwach ansäuert. Über Nacht schied sich nach Zufügung von 50 ccm Tolidinformiat ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit tolidinhaltigem Wasser ausgewaschen und vorsichtig in einer Porzellanschale bis zum konstanten Gewicht geglüht wurde.

Resultat: 0,2518 g gaben 0,2473 g MoO_3 = 98,21%.

Das Filtrat wurde in einer tarierten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, vorsichtig geglüht und der hellgelbe Rückstand als Molybdänsäure gewogen.

Gefunden: 0,0037 g MoO_3 oder gleich 1,46% der abgewogenen Molybdänsäure.

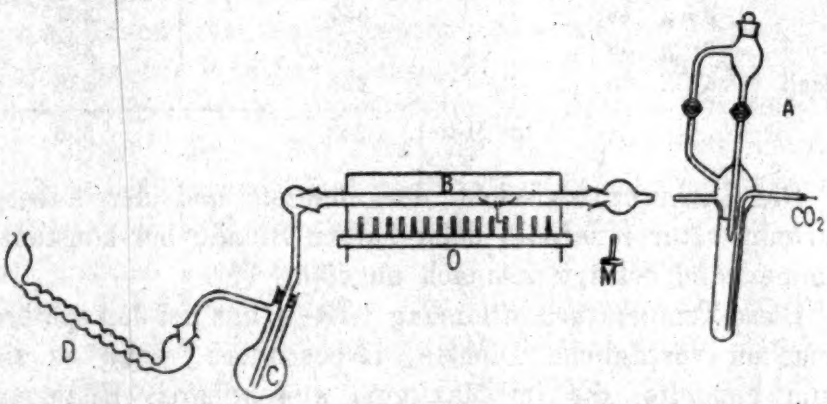
Aus den obigen Resultaten geht hervor, daß die letztere Form der Tolidinfällung der Molybdänsäure zu annähernd genauen Bestimmungen und daher praktisch mit Nutzen verwendet werden kann.

Die Beschreibung des Apparates.

Zur Durchführung unserer Untersuchungen haben wir zunächst die von dem einen von uns und Leiste[1]) bei ihren Verflüchtigungsversuchen der Phosphor- und Wolframsäure benutzte Anordnung der Apparatur verwandt. Für den vorliegenden Fall ist diese entsprechend abgeändert worden. Als Material für das 65 cm lange, 17 mm weite und 1,2 mm dicke Destillationsrohr nebst den beiden angeschliffenen Kugelkappen und dem in die Vorlage hineinreichenden Gasableitungsrohr haben wir ebenfalls glasklaren Quarz verwandt, der sich von neuem in jeder Hinsicht ausgezeichnet bewährte. Das Schiffchen bestand auch aus Quarz. Die lichte Weite des Gasableitungsrohres mußten wir im Verlauf der Untersuchungen auf 8—9 mm erweitern, da bei dem früher zu geringen Durchmesser leicht Verstopfungen des Rohres durch die Destillatioosprodukte eintraten. Dem Vergaser gaben wir die aus der nachstehenden Zeichnung ersichtliche Form. Um den Tropftrichter auch während des Versuches ungehindert nachfüllen zu können, ist in das Verbindungsrohr zwischen Verdampfungsraum und Trichter ein Hahn eingesetzt, der beim Nachgießen von Tetrachlorkohlenstoff geschlossen wird. Einer Unterbrechung des Kohlensäurestromes im Destillationsrohr während der Füllung des Tropftrichters kann auf diese Weise wirksam vorgebeugt werden. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, die Tropfrichterkapillare nur ca. 10 mm lang zu nehmen, weil

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 137 u. 273 (1913).

sonst bei etwas zu hoher Vergasertemperatur bereits ein Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs im Tropftrichterröhrchen selbst erfolgt, was natürlich ein regelmäßiges Zutropfen der Flüssigkeit verhindert. Den Vergaser stellt man in ein Schwefelsäurebad, dessen Temperatur bei etwa 140° eingestellt wird.



A Vergaser.
B Quarzrohr.
C Destillationsvorlage.
D Kugeltreppe.
L Lötstelle (Pyrometer).
M Mikrobrenner.
O Verbrennungsofen.

Schon die früheren Arbeiten von Jannasch und seinen Schülern über die Verflüchtigung von Vanadin-, Phosphor- und Wolframverbindungen im Tetrachlorkohlenstoff ließen es als wünschenswert erscheinen, über die notwendigen Temperaturen bei den Destillationen genauer unterrichtet zu sein, als dies durch bloßes Abschätzen der Gluterscheinungen mit dem Auge möglich ist. Aus diesem Grunde unternahmen wir es nun, die jeweiligen Temperaturen durch Messung mittels eines Platin–Iridium-Thermoelementes stets genau festzustellen. Um eine Beschädigung des Thermoelementes durch Chlor zu verhindern, mußten wir freilich darauf verzichten, dessen Lötstelle im Rohr selbst anzubringen. Aus diesem Grunde legten wir letztere in die Mitte des Quarzschiffchens zwischen Tonunterlage und Quarzrohr. Eine Messung der Differenz der Außen- und Innenrohrtemperatur bei einem durchströmenden neutralen Gas mittel eines geeichten Quecksilberthermometers ergab nachstehende Daten:

Zeit		Pyrometer (Lötstelle zwischen Tonunterlage und Quarzrohr) in °C	Thermometer (im Rohr) in °C
Anfangszeit	3 Uhr 30 Min.	358	335
	3 „ 36 „	350	335
	3 „ 49 „	357	337
	3 „ 55 „	350	337
Endzeit	4 „ 00 „	353	338
	Im Mittel:	353	336

Die Differenz zwischen der inneren und der äußeren Rohrtemperatur innerhalb einer halben Stunde bei konstanter Flammenhöhe beträgt demnach ungefähr 17°.

Diese Temperaturbestimmung leistete uns bei den späteren Versuchen vorzügliche Dienste, insbesondere, wenn es sich darum handelte, die im Maximum anwendbaren Hitzegrade festzustellen.

Die Arbeitsmethode.

Die Analysen wurden im allgemeinen nach der im folgenden beschriebenen Methode ausgeführt (Abweichungen in Einzelheiten werden bei den verschiedenen Trennungen der Molybdänsäure von ihren Basen besonders erwähnt). Das Prinzip des Arbeitsverfahrens besteht im Durchleiten eines Gemisches von Kohlensäuregas und Tetrachlorkohlenstoffdampf durch eine auf entsprechende Temperatur gebrachte Quarzröhre, in welcher sich das Schiffchen mit der zu zersetzenden Substanz befindet. Die Destillationsprodukte, bestehend aus Molybdänoxychlorid und Molybdänchlorid, werden in einer Vorlage, die ein Gemisch von 85 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Salpetersäure enthält und zu je 50 ccm in die eigentliche Kugelvorlage und Zehnkugelröhre verteilt sind, aufgefangen. Nach der Beschickung des Rohres durch das Quarzschiffchen mit abgewogener Substanz (Schiffchenmitte über der Lötstelle des Thermoelements) wird ersteres während ca. zehn Minuten bei kleingestellten Flammen gelinde erhitzt. Diese Zeit genügt im allgemeinen, um eventuell feuchte Substanzen zu trocknen. Ein mäßiger, durch Schwefelsäure gut vorgetrockneter Kohlensäurestrom durchstreicht während der

ganzen Operation die Apparatur. Der Gang des Kohlensäurestromes soll so eingestellt werden, daß ca. 20 Bläschen pro Minute die Schwefelsäure passieren. Nachdem die Temperatur des Schwefelsäurebades für den Vergaser 140° erreicht hat, kann man mit dem Vergasen des Tetrachlorkohlenstoffs beginnen. Derselbe gelangt mit einer Minutengeschwindigkeit von 15 Tropfen in den Vergaser. Ein rasches Zutropfen hat absolut keinen Wert, im Gegenteil, bei zu großen Tetrachlorkohlenstoffmengen erhält man nur ein lästiges Kondensat in der Vorlage. Es kommt öfters vor, daß sich kleinere Mengen der Destillationsprodukte bereits in der Kugelkappe verdichten. Mittels einer Fächelflamme können diese Produkte jedoch mit der größten Leichtigkeit in das Gasableitungsrohr hineingetrieben werden. Nachdem alle Molybdänsäure als Oxychlorid bzw. Trichlorid verflüchtigt ist, was sich leicht am Ausbleiben der braunrot gefärbten Gase zu erkennen gibt, werden die Tetrachlorkohlenstoffdämpfe unterbrochen, die Flammen ausgedreht und die Ofenkacheln unter momentaner Unterbrechung des Kohlensäurestromes zurückgeklappt. Infolge der Rohrabkühlung steigt alsdann die Vorlageflüssigkeit im Gasableitungsrohr hoch und löst das braunrote Kondensat unter lebhafter Zersetzung auf. Hat die Flüssigkeit die Kugelkappe erreicht, so wird sie durch Anstellen des Kohlensäurestromes wieder in das Vorlagekölbchen zurückgedrückt. Man läßt nun im Kohlensäurestrom erkalten und verarbeitet das Ganze nach den bei den Beispielen angegebenen Methoden.

Die besondere Aufarbeitung des Destillats, welches das gesamte Molybdän enthält, erfolgt in nachstehender Weise: Der Inhalt des Vorlegekolbens, wie auch derjenige der Zehnkugelröhre wird quantitativ in eine Porzellanschale gespült; desgleichen wäscht man das Gasableitungsrohr mit heißem Wasser unter eventueller Zugabe von etwas verdünnter Salpetersäure aus. Alle Flüssigkeit wird nun auf ca. 15 ccm eingeengt und dieser Rest in einen abgewogenen geräumigen Berliner Porzellantiegel übergeführt. Eventuell an der Schalenwandung anhaftende Partikelchen werden mit einem Gänsefederbürstchen abgelöst. Man dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, raucht mit einer entleuchteten Fächelflamme zunächst die überschüssige Salpetersäure ab und steigert all-

mählich die Tiegeltemperatur bis zur schwachen Rotglut. Dieses Erhitzen muß selbstverständlich wegen der bekannten Leichtflüchtigkeit der Molybdänsäure mit besonderer Vorsicht erfolgen. Hat der Tiegelinhalt ein gleichmäßig weißgelbliches Aussehen angenommen haben, so unterbricht man das Glühen, stellt den Tiegel in den Exsiccator, läßt erkalten und wägt unter Wiederholung der Erhitzung bis zum konstanten Gewicht. Weist die Molybdänsäure blaue Flecken auf, herrührend von Molybdändioxyd, so betuft man den Tiegelinhalt nochmals mit konzentrierter Salpetersäure, raucht ab und erhitzt abermals in der angegebenen Weise.

Leitet man nach dem Abrauchen der Salpetersäure in den mit durchbohrtem Deckel[1]) versehenen Tiegel bei schwacher Rotglut Sauerstoff ein, so erhält man eine rein weiße Molybdänsäure. Das obige Verfahren ergab sehr gute Resultate.

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Molybdänsäureanhydrid.

Chemisch reine, feinstpulverisierte, völlig trockene Molybdänsäure wurde ohne jeglichen Zuschlag im Quarzschiffchen möglichst gleichmäßig verteilt in den Apparat geschoben, die Temperatur nach dem Einleiten von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen auf ca. 400° eingestellt und im Verlaufe der Destillation auf 560° gesteigert. Die Substanz behielt während der Verflüchtigung ihre weißgrüne Farbe bei. Das flockige, rotbraune Molybdänsublimat gelangt zur Hauptsache in die Vorlage und verbleibt zum Teil im Kugeleinschliff, von wo wir es mit der Fächelflamme weiter sublimierten. Die Bestimmung der Molybdänsäure in der Vorlageflüssigkeit erfolgte nun in der oben beschriebenen Weise.

Resultate.

Versuch I. 0,4230 g gaben 0,4220 g MoO_3 = 99,76 %.
„ II. 0,5321 g gaben 0,5315 g MoO_3 = 99,88 „

---

[1]) Für derartige Zwecke liefert die hiesige Firma C. Desaga-Rodrian Tiegeldeckel von jeder gewünschten Größe.

2. Verflüchtigung des Molybdäns aus Ammoniummolybdat.

Als Versuchsobjekt diente das chemisch reine Ammoniummolybdat, $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$. Zur Analyse wurde lufttrockenes Material verwendet, um einem Verlust an Krystallwasser durch Trocknen über Schwefelsäure vorzubeugen. Das Kristallwasser treibt man zunächst bei ganz klein gestellten Flammen nur im Kohlensäurestrom vorsichtig aus und beginnt dann erst mit dem Erhitzen und Einleiten von Tetrachlorkohlenstoff.

Die Steigerung der Temperatur im Verlauf der Operation ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Zeit	Temperatur in ° C	Bemerkungen
4 Uhr 45 Min.	100	Austreiben des Wassers im Kohlensäurestrom
4 „ 55 „	110	
5 „ 00 „	250	Beginn der Destillation
5 „ 05 „	430	
5 „ 15 „	600	
5 „ 30 „	600	Schluß.

Die Dauer des Versuches belief sich also auf $^3/_4$ Stunden. Kurz nach Einleiten der CCl_4-Dämpfe schlug die weiße Farbe des Ammoniummolybdats in Tiefblau um, was auf einer geringen Reduktion des Molybdäntrioxyds in Molybdändioxyd beruhen muß.

Das Schiffchen enthielt nach beendigter Reaktion einige Rußflocken, herrührend von der Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs. Dasselbe wurde schwach kurze Zeit geglüht, mit heißem ammoniakhaltigem Wasser behandelt, dieses zur Trockne verdampft und nach dem Ausglühen auf Molybdäntrioxyd durch Erhitzen mtt einem Tropfen Schwefelsäure geprüft. Eine blaue Molybdändioxydfärbung konnte mit dieser äußerst empfindlichen Reaktion nicht festgestellt werden. Es hatte sich somit das zu dem Versuch genommene Ammonmolybdat quantitativ verflüchtigt.

Resultate: 0,6028 g gaben 0,4904 g MoO_3 = 81,35 %.

Zur Kontrolle wurde das zu den Versuchen benutzte Ammoniummolybdat mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und vorsichtig bis zu konstantem Gewicht geglüht mit folgendem Ergebnis:

0,5291 g gaben 0,4314 g MoO_3 = 81,53%.

Ferner glühten wir unser Präparat in einem Berliner Porzellantiegel vorsichtig über freier Flamme bis zu konstantem Gewicht, wobei

0,6636 g = 0,5399 g MoO_3 = 81,35%

lieferten.

3. Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummolybdat.

Analysiert wurde ein lufttrocknes Präparat von Kahlbaum von der Formel $Na_2MoO_4 + 2H_2O$.

Ein Vorversuch ergab, daß die Zersetzungstemperatur dieses Präparates etwas höher liegt als bei dem Ammonmolybdat. Die Temperatur mußte daher am Ende bis 660° gesteigert werden, um eine vollständige Zersetzung des Salzes zu erreichen. Der Schiffchenrückstand, bestehend aus Chlornatrium, erwies sich als vollkommen molybdänfrei. Ebenso zeigte dieser Vorversuch, daß Chlornatrium bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist. Um uns hiervon zu überzeugen, spülten wir nach beendeter Operation das leere Quarzrohr quantitativ mit heißem Wasser aus, in welchem darnach Silbernitrat nicht die leiseste Trübung bemerkte.

Der quantitative Versuch.

Etwa 0,5 g des weißen schön krystallisierten Salzes wurden in ein zuvor geglühtes Quarzschiffchen eingewogen. Der eigentlichen Destillation des Molybdäntrioxyds ging auch hier wieder ein vorsichtiges Austreiben des Krystallwassers voraus. Ein Bild vom Verlauf der Destillation soll die nachstehende Aufzeichnung geben.

Die Vorlageflüssigkeit verarbeiteten wir wieder in der üblichen Weise auf Molybdäntrioxyd.

Zeit	Temperatur in ° C	Bemerkungen
9 Uhr 44 Min.	20	Austreiben des Krystallwassers bei gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure
9 „ 46 „	100	
9 „ 50 „	110	Der CCl_4-Dampf wird durchgeleitet.
9 „ 53 „	300	Die Substanz färbt sich allmählich schwarz-grün
9 „ 56 „	450	Die Substanz wird auf der ganzen Länge schwarz
10 „ 00 „	520	Beginn einer schwachen Zersetzung der Substanz unter Bildung rotbrauner Dämpfe
10 „ 11 „	630	Lebhafte Zersetzung
10 „ 22 „	660	Ende der Sublimation
10 „ 35 „	660	Schluß.

Das im Kohlensäurestrom abgekühlte Quarzschiffchen, welches das Natriumchlorid enthielt, wurde im Exsiccator vollständig erkalten gelassen und gewogen.

Resultate: 0,5004 $Na_2MoO_4 + 2H_2O$ gaben 0,2969 g MoO_3 = 59,33% und 0,2418 g NaCl = 0,1238 g Na_2O = 25,63%.

Die Kontrollanalyse des gegebenen Präparates.

Sie beruhte auf der Trennung der Molybdänsäure von den Alkalien in schwachsalszsaurer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Resultate: 0,5481 $Na_2MoO_4 + 2H_2O$ lieferten 0,3245 g MoO_3 = 59,20% und 0,2640 g NaCl = 0,1401 g Na_2O = 25,56%.

Die Wasserbestimmung des Präparates ergab:

1. bei 0,4062 g = 0,0598 g H_2O = 14,74% und
2. bei 0,4376 g = 0,0646 g H_2O = 14,78%.

4. Trennung der Molybdänsäure von Kalium.

Für die Durchführung der Versuche verfügten wir über ein gutes Präparat von Kahlbaum. Der Vorversuch zeigte auch hier wieder eine relativ gute Beständigkeit des Alkalimolybdats gegenüber Tetrachlorkohlenstoff, da eine wahrnehmbare Zersetzung der Substanz erst bei 540° eintrat. Diese hohe Temperatur bewirkte aber ein Schmelzen der Masse,

welches dem weiteren Aufschluß des Salzes hinderlich im Wege stand. Die Temperatur mußte schließlich bis 650° gesteigert werden, und nur durch diese Temperaturerhöhung gelang es, die Verflüchtigung der Molybdänsäure vollständig zu gestalten. Hierzu bedurfte es aber volle 2 Stunden. In der Folge wurde nun das Kalisalz mit der doppelten Menge fein pulverisiertem Quarz zusammen der Destillation unterworfen. Zu diesem Zwecke vermischten wir die abgewogene Menge Kaliummolybdat mit fein gepulvertem Quarz in einem Achatmörser mittels eines Glasstabes und führten das Gemenge quantitativ mit Hilfe einer Federfahne in das Schiffchen über. Der günstige Einfluß des Quarzzuschlags zeigte sich sowohl hinsichtlich des für die Destillation erforderlichen Zeitaufwandes als auch hinsichtlich der für die vollständige Verflüchtigung notwendigen Temperaturhöhe. Letztere betrug nur noch 610°, während sich die Molybdänsäure bereits nach anderthalb Stunden vollständig verflüchtigt hatte.

Der Schiffcheninhalt besaß nach beendigter Reaktion ein rein weißes Aussehen. Der Rückstand wurde nun in schwach saurer Lösung auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden lang digeriert, abfiltriert und mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis die Probe des Filtrats auf Zusatz von Silberlösung keine Trübung mehr aufwies. Hierauf dampft man das Filtrat völlig ein, trocknet nochmals unter Wasser mit wenig Salzsäure usf. und wägt am Ende das so erhaltene Kaliumchlorid.

Im Laufe dieser Untersuchung hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, den Quarz nicht allzu fein zu pulverisieren, da er sonst leicht durchs Filter geht, ferner nur gehärtete Filter zu verwenden. Das Trübedurchlaufen läßt sich auch durch Aufsammeln und Auswaschen des Rückstandes mit einer 10 proz. Ammonnitratlösung verhindern.

Resultate: 0,5039 g gaben 0,3033 g MoO_3 = 60,30% und 0,3137 g KCl = 0,1982 g K_2O = 39,41%.

Die Kontrollanalyse (nach der Schwefelwasserstoffmethode):

0,3414 g gaben 0,2061 g MoO_3 = 60,34% und 0,2138 g KCl = 0,1351 g K_2O = 39,58%.

5. Trennung der Molybdänsäure von Lithium.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Untersuchungen benutzten wir wieder ein Präparat von Kahlbaum. Das bei der Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrom sich bildende Lithiumchlorid neigt noch mehr zum Schmelzen als das Chlorkalium, was sich bei einem Vorversuch zeigte. Aus diesem Grunde gelangte auch hier wieder der Quarzzuschlag zur Verwendung. Die Zersetzung des Lithiummolybdats im Tetrachlorkohlenstoffstrom ging sehr leicht vonstatten. Bereits nach dreiviertelstündigem Erhitzen bei einer maximalen Temperatur von 600° waren keine braunroten Molybdändämpfe mehr zu beobachten. Der schön weiß aussehende Schiffchenrückstand mitsamt dem Quarzrohr wurde mit heißem salzsäurehaltigem Wasser in eine Platinschale übergeführt und die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nahmen wir mit heißem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure auf, filtrierten durch ein gehärtetes Filter und wogen im Filtrat das Lithium als neutrales Sulfat.

Die Kontrollanalyse wurde nach der Schwefelwasserstoffmethode ausgeführt.

Resultate: 0,3906 g Lithiummolybdat gaben 0,3207 g MoO_3 = 82,10% und 0,2380 g Li_2SO_4 = 0,0649 g Li_2O = 16,63%.

Die Kontrollanalyse durch H_2S gab für 0,6572 g = 0,5225 g MoO_3 = 82,02% und 0,3898 g Li_2SO_4 = 0,1088 g Li_2O = 16,70%.

6. Trennung der Molybdänsäure von Magnesium.

Wie bei den vorausgegangenen Trennungen wurde auch hier wieder der Zuschlag der doppelten Quarzmenge beibehalten. Magnesiummolybdat erwies sich als verhältnismäßig sehr leicht zersetzlich im Tetrachlorkohlenstoffdampf, denn 0,5 g lufttrockenes Material erforderten zur vollständigen Aufschließung nur ungefähr eine halbe Stunde. Die maximale Zersetzungstemperatur betrug nur 610°. Das im Schiffchen zurückbleibende Chlormagnesium von rein weißer Farbe behandelten wir mit salzsäurehaltigem Wasser und filtrierten dann zur Ausfällung des Magnesiums als Ammonphosphat ab.

Die Kontrollanalyse erfolgte wiederum nach dem Schwefelwasserstoffverfahren.

Zur Wasserbestimmung diente eine Probe lufttrockenes Material, welches wir über freier Flamme gelinde bis zur Gewichtskonstanz erhitzten.

Resultate: 0,5373 g Magnesiummolybdat gaben 0,3218 g MoO_3 = 59,89 % und 0,2334 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0845 g MgO = 15,74 %.

Die Kontrollanalyse gab für 0,5030 g Magnesiummolybdat 0,3019 g MoO_3 = 60,01 % und 0,2168 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0785 g MgO = 15,62 %.

Wasserbestimmung: 0,6743 g gaben 0,1618 g H_2O = 23,99 %.

7. Trennung der Molybdänsäure von Barium.

Das von Kahlbaum bezogene Bariummolybdat war von rein weißer Farbe. Zur Verflüchtigung der Molybdänsäure darin durch Tetrachlorkohlenstoff wurden ca. 0,6 g des Präparats wieder mit der doppelten Menge Quarz vermischt. Der Versuch ergab auch hier eine leichte Zersetzbarkeit des molybdänsauren Bariums durch erhitzte Tetrachlorkohlenstoffdämpfe. Schon nach einer Einwirkungsdauer von 15 Minuten hatte sich alle Molybdänsäure verflüchtigt. Die Ofentemperatur wurde während der ersten 10 Minuten zwischen 450—525° gehalten, um sie am Ende auf 570° zu steigern. Den reinweiß aussehenden Schiffchenrückstand nahmen wir mit salzsäurehaltigem Wasser auf, trennten den Quarz durch Filtration von der Lösung, dampften das Filtrat zur Trockne ein, nahmen mit wenig Salzsäure auf, verdünnten mit heißem Wasser auf 100 ccm und bestimmten das Barium als Bariumsulfat.

Die Kontrollanalyse des vorliegenden Präparats, welche wir anfangs nach den Angaben aus Treadwell[1]) versuchten, versagte zunächst und mußte die daselbst angegebene Methode abgeändert werden, um wirklich genaue Resultate zu liefern. Nach Treadwell wird das Bariummolybdat mit der fünffachen Gewichtsmenge eines Gemisches von Natrium- und Kaliumcarbonat im Platintiegel geschmolzen, alsdann mit Wasser extrahiert und filtriert. Die Lösung, welche alles Molybdän als Kalium- bzw. Natriummolybdat enthält, hat man mit Schwefelsäure schwach anzusäuern und nun das Molybdän in der üblichen Weise durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Trotz zwölfstündigem Erhitzen in der Druckflasche auf dem Wasser-

[1]) Treadwell, Analytische Chemie II. Bd., S. 192 (1903).

bade konnte eine Entfärbung der blauen Molybdänlösung und somit eine quantitative Ausfällung des Molybdäns damit nicht erreicht werden. Zum Ziele führte jedoch die folgende Modifikation der Vorschrift. Hierzu wurde circa ein halbes Gramm Substanz mit 5 Teilen eines gleichen Gemisches von Natrium- und Kaliumcarbonat im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung vom unlöslichen Barimcarbonat abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure schwach angesäuert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte übersättigt. Nach zweistündigem Erhitzen in der Druckflasche auf dem Wasserbade zeigte die Lösung noch immer die blaue Farbe. Nunmehr kühlten wir die Flasche, ließen den Druck heraus und filtrierten alles ausgeschiedene Molybdänsulfid (Goochtiegel) von der blauen Flüssigkeit ab. Letztere wurde nun abermals in die Druckflasche gebracht, mit Natriumhydroxyd neutralisiert, mit frisch bereitetem Natriumsulfid versetzt, das Ganze sodann während 2 Stunden auf dem Wasserbade digeriert, mit Schwefelsäure danach angesäuert und von neuem 3 Stunden lang unter Druck erhitzt. Auf diese Weise gelang es uns erst, alles Molybdän quantitativ abzuscheiden. Das teils abgeschiedene Molybdänsulfid filtriert man von der jetzt völlig farblosen Lösung auf einem besonderen Filter ab, glüht es und wägt. In dem vorliegenden Falle gab das so nachträglich gefällte Molybdäntrisulfid beim Glühen = 0,0058 g MoO_3 = 1,33 % für 0,4356 g angewandte Substanz.

Das oben ausgefällte Bariumcarbonat ist in wenig Salzsäure zu lösen, etwas zu verdünnen und als Sulfat zu bestimmen.

Resultate: 0,5870 g Bariummolybdat gaben 0,2817 g MoO_3 = 47,99 % und 0,4551 g $BaSO_4$ = 0,2990 g BaO = 50,94 %.

Die Kontrollanalyse für das verwandte Präparat gab für 0,4356 g = 0,2092 g MoO_3 = 48,12 % und 0,3366 $BaSO_4$ = 0,2211 g BaO = 50,77 %.

8. Trennung der Molybdänsäure von Calcium.

Im Gegensatz zu dem Magnesium- und Bariummolybdat erwies sich das entsprechende Calciumsalz als relativ beständiger gegenüber der Einwirkung von erhitztem Tetrachlorkohlenstoff. Zur Zersetzung von ungefähr 0,5 g Substanz,

welche mit 1 g fein gepulvertem Quarz vermischt zur Verwendung kam, bedurften wir einer maximalen Temperatur von 650° und einer Destillationsdauer von anderhalb Stunden. Der schön weiß aussehende Schiffchenrückstand wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, auf dem Wasserbade über eine Stunde lang digeriert, der Quarz durch Filtration von der Lösung getrennt und das Calcium in der ammoniakalischen Lösung mit einem Überschuß Ammonoxalat gefällt, geglüht und als Kalk gewogen. Die Bestimmung der übergegangenen Molybdänsäure geschah wie früher.

Die Kontrollanalyse mußte wiederum zur Erreichung quantitativer Resultate nach der bei der Analyse des Bariummolybdats beschriebenen Art ausgeführt werden, weil bei Gegenwart von viel Alkalisalzen das Molybdän durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig herausfällt. Durch gelindes Erhitzen einer besonders abgewogenen Substanzmenge ergab sich der Wassergehalt des Materials.

Resultate: 0,4722 g Calciummolybdat gaben 0,3340 g MoO_3 = 70,73% und 0,1290 g CaO = 27,31%.

Kontrollanalyse: 0,7623 g gaben 0,5380 g MoO_3 = 70,57% und 0,0076 g CaO = 27,23%.

Wasserbestimmung: 0,5392 g gaben 0,0109 g H_2O = 2,02%.

9. Trennung der Molybdänsäure von Kupfer.

Das zur Verwendung gekommene Salz war von hellgrüner Farbe und in Wasser leicht löslich. Die Trennung der Molybdänsäure von dieser Base bereitete uns anfänglich einige Schwierigkeiten, da es zunächst nicht gelingen wollte, das gleichzeitig entstehende, sehr flüchtige Kupferchlorid quantitativ zurückzuhalten. Wir arbeiteten bei den ersten Versuchen derart, daß wir in das Quarzrohr (zwischen Vorlage und Schiffchen) einen losen ca. 5 cm langen Pfropfen aus bleifreier Glaswolle einführten, welcher das mitsublimierte Kupferchlorid zurückhalten sollte. Eine Untersuchung des Destillats ergab jedoch, daß dasselbe, wenn auch in geringen Mengen, Kupfer enthielt. Zudem war es uns bei dieser Anordnung nicht gelungen, mittels einer Fächelflamme alles in der Glaswollschicht kondensierte Molybdänchlorid zu entfernen. Eine nachträgliche Prüfung dieser Glaswolle ergab einen Gehalt von 1,80% MoO_3.

Nachstehendes Verfahren führte uns später zum Ziele. Hierzu wurden 0,2642 g Kupfermolybdat mit der dreifachen Menge Quarzpulver innig vermischt und der Einwirkung von gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff ausgesetzt. Als Gasfilter verwandten wir jetzt zwei Glaswollestopfen von je 2 cm Länge und einem gegenseitigen Abstand von ca. 2—3 cm. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß sich diese kurzen Pfropfen mit der Fächelflamme jeder einzeln für sich besser behandeln lassen. Die Gefahr, daß beim Weitertreiben von darin kondensierter Molybdänverbindung auch Kupferchlorid mitgerissen wird, ist so bedeutend geringer, weil letzteres wesentlich im Vorbausch bleibt, während der zweite Pfropfen nur Spuren einschließt. Die beiden Pfropfen wurden während der ganzen Operation durch eine daruntergestellte Flamme auf einer solchen Temperatur gehalten, die jede Kondensation von Molybdänchlorid wirksam verhinderte. Für die obige Kupfer-Molybdäntrennung wählten wir die von Jannasch und Leiste[1]) vorgeschlagene intermittierende Destillation. Bei einer Rohrtemperatur von höchstens 495° wechselten wir den Tetrachlorkohlenstoff- und den Kohlensäurestrom alle 5 Minuten. Der Zufluß des Tetrachlorkohlenstoffs in den Vergaser wurde auf ca. 20 Tropfen pro Minute eingestellt. Nach einstündiger Einwirkungsdauer erwies sich die Zersetzung als beendigt. In dem kupferfreien Destillat bestimmten wir die Molybdänsäure durch Eindampfen, Überführen in einen gewogenen Berliner Porzellantiegel und Wägung derselben darin. Die Glaspfropfen blieben molybdänsäurefrei. Das quantitativ der Hauptmenge nach im Schiffchen und in kleinsten Mengen im Glaswollepfropfen vollständig zurückgebliebene Kupferchlorid ist bei dieser Analyse infolge eines mechanischen Fehlers nicht mitbestimmt worden.

Kontrollanalyse.

Hierzu versetzten wir die Lösung des Kupfermolybdats mit Natronlauge und alsdann mit Natriumsulfid, digerierten ca. 1 Stunde lang in einer verschlossenen Flasche und filtrierten. Das Molybdän geht als Sulfosalz in Lösung, während das Kupfersulfid ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat säuert man

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 129 u. 273 (1913).

nun mit verdünnter Schwefelsäure an und erhitzt in der Druckflasche, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Lösung farblos erscheint, worauf man erkalten läßt, filtriert und das Molybdänsulfid in der üblichen Weise durch Glühen in Molybdäntrioxyd überführt.

Resultate:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode:

0,2642 g gaben 0,1430 g MoO_3 = 54,25%.

2. Nach der Schwefelwasserstoffmethode:

0,5105 g gaben 0,2756 g MoO_3 = 53,98%.

10. Analyse von käuflichem Molybdäntrisulfid.

Das für die Untersuchung zur Verfügung stehende Material von grauweißer Farbe stammte von Kahlbaum. Zur Feststellung des Schwefels bedienten wir uns der Schwefelbestimmungsmethode in Molybdänglanz von Jannasch und Wasowicz[1]), mit der alleinigen Änderung, daß wir vor Beginn der Destillation behufs besserer Verteilung des Molybdäntrisulfids das Material mit der vier- bis fünffachen Menge an Quarz vermischten, weil ein Vorversuch gezeigt hatte, daß die Temperatur des Trisulfids infolge der Oxydationswärme des Schwefels leicht zu hoch steigt und dann eine geringe Sublimation von Molybdänsäure bewirkt. Durch die Verdünnung des Molybdäntrisulfids mit Quarz erreicht man eine verlangsamtere Oxydation des Schwefels und dadurch auch eine geringere Temperatursteigerung bei der Reaktion.

Durchführung des Versuchs.

Molybdäntrisulfid wurde mit der 4—5fachen Quarzmenge gut vermischt und im Sauerstoffstrom vorsichtig erhitzt. Wegen der möglichst langsam vorzunehmenden Oxydation des Schwefels brauchten wir für diesen Versuch etwa 3 Stunden. Die Temperatur des Schiffchens hielten wir in der ersten Stunde auf ca. 550° und steigerten sodann allmählich bis auf 590°. Die Vorlagen enthielten zur Oxydation der gleichzeitig gebildeten schwefligen Säure ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 95—98 (1892) u. P. Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 189.

Nach beendigter Oxydation ließen wir das seiner ganzen Länge nach erhitzte Rohr im Gasstrom erkalten, spülten zur Sicherheit letzteres aus, dampften die Gesamtlösung in einer Porzellanschale auf ca. 50 ccm ein, setzten 2 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und fällten die Schwefelsäure in der üblichen Weise.

Die mit dem Quarz im Schiffchen zurückgebliebene Molybdänsäure wurde nun für sich im Tetrachlorkohlenstoffstrom besonders verflüchtigt und gewogen.

Resultate:

Analyse I: 0,5218 g Molybdäntrisulfid gaben 0,4846 g MoO_3 = 0,3226 g Mo = 61,91%, ferner 1,2868 g $BaSO_4$ = 0,1767 g S = 33,86%.

Analyse II: 0,5843 g Molybdäntrisulfid gaben 0,5405 g MoO_3 = 0,3598 g Mo = 61,67%, ferner 1,4500 g $BaSO_4$ = 0,1991 g S = 34,08%.

11. Analyse von Molybdänglanz.

Das dem hexagonalen System angehörende bleigraue, aus Kanada stammende Mineral, von der Formel MoS_2, stellte ein lebhaft glänzendes Blätterkonglomerat dar.

Die Probe wurde in einem Achatmörser fein zerrieben und hierauf gebeutelt. Da gleichzeitig bei der Analyse neben dem Schwefel und dem Molybdän auch die Gangart zu bestimmen war, mußten wir auf einen Quarzzuschlag verzichten. Wir vermengten daher eine erste Probe Molybdänglanz mit 2 g Chlorkalium. Bei der nunmehr folgenden Oxydation im Sauerstoffstrom zeigte es sich, daß sich bereits ein Teil des Molybdäns mit verflüchtigte. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß die gebildete schweflige Säure zusammen mit dem Sauerstoff auf das Kaliumchlorid einwirkt unter Bildung von Kaliumsulfat und freiem Chlor, welch letzteres sich dann mit dem Sulfid zu flüchtigen Chloriden umsetzt. Aus diesem Grunde mußten wir jetzt bei der eigentlichen Analyse von einem Kaliumchloridzuschlag absehen. Sie geschah wie folgt:

Das fein zerriebene Mineral wurde also ohne jeden Zuschlag in der im 10. Versuch beschriebenen Art analysiert. Bei der Aufarbeitung des Molybdändestillats auf Molybdänsäure zeigte es sich jedoch, daß diese nicht rein war. Die übliche schön weiße Farbe derselben konnte trotz mehrfachem Eindampfen mit Salpetersäure und nachherigem Glühen nicht

erhalten werden. Der bis zum konstanten Gewicht geglühte bräunlichgelbe Tiegelinhalt wurde deshalb in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung abfiltriert, mit überschüssigem Ammoniak und etwas Perhydrol versetzt und und auf dem Wasserbade längere Zeit digeriert. Es schied sich dabei ein wenig gelblich gefärbter flockiger Niederschlag aus, der sich sehr gut filtrieren ließ und den wir zuerst für Tonerde hielten. Er wurde sodann im Porzellantiegel verascht, mäßig geglüht, wobei er schmolz, und schließlich gewogen. Die spezielle Untersuchung dieser Verbindung charakterisierte sie als Wismutoxyd, vermengt mit einer Spur Eisenoxyd.

Resultate:

Analyse I: 0,4644 g Mineralpulver gaben 0,4042 g MoO_3 = 0,2691 g Mo = 58,03%, 0,0205 g Bi_2O_3 = 0,0183 g Bi = 3,95% Bi, 1,2910 g $BaSO_4$ = 0,1772 g S = 38,17% und 0,0016 g im Schiffchen zurückbleibende Gangart = 0,35%.

Analyse II: 0,2955 g Mineralpulver gaben 0,2582 g MoO_3 = 0,1719 g Mo = 58,25%, 0,0138 g Bi_2O_3 = 0,01123 g Bi = 4,18% Bi, 0,8197 g $BaSO_4$ = 0,1125 g S = 38,08% und 0,0012 g Gangart = 0,4%.

Zusammenstellung der Analysen.

	I.	II.
Mo	58,03	58,25 %
Bi	3,95	4,18 „
S	38,17	38,08 „
Gangart	0,35	0,40 „
	100,50	100,91 %

12. Analyse von Wulfenit aus Arizona.

Die hier zur Analyse genommenen, schön ausgebildeten, citronengelb gefärbten Krystalle waren sehr spröde und ließen sich daher im Achatmörser leicht pulverisieren. Um die erforderlichen Anhaltspunkte über das Verhalten von Bleimolybdat im erhitzten Tetrachlorkohlenstoff zu bekommen, wurde die feinpulverisierte Substanz zunächst ohne Quarzzuschlag der Destillation unterworfen. Es zeigte sich hierbei, daß eine Zersetzung ohne Beimengung von Quarz nicht wohl durchführbar ist. Die erste Sublimation der Molybdänsäure setzte schon bei 380° ein, kam aber rasch wieder zum Stillstand. Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 490°

hatte lediglich ein Sintern des Schiffchenrückstandes zur Folge und jede weitere Zersetzung des gesinterten Bleimolybdats hörte damit auf. In der Vorlage fand sich nach beendigter Reaktion bei 0,7178 g angewandter Substanz nur 0,1300 g Molybdänsäure (Theorie 0,2796 g MoO_3).

Bei der nachfolgenden quantitativen Bestimmung setzten wir daher der abgewogenen Substanz wieder die doppelte bis dreifache Menge Quarz zu und vermieden so jegliches Sintern des Wulfenits im Verlauf der Destillation. Die Trennung von Blei und Molybdänsäure erfordert wegen der gleichzeitigen Flüchtigkeit des Bleichlorids eine sehr sorgfältige Innehaltung der unten beschriebenen, bis in einzelne ausprobierte Arbeitsweise, welche bereits Jannasch und Leiste (a. a. O.) bei ihren Trennungsversuchen von Wolfram und Blei befolgten.

Die Trennung des Bleis von der Molybdänsäure wird im Prinzip in zwei einander folgenden Operationen durchgeführt. Die erste beruht auf der Zersetzung des Wulfenits durch den erhitzten Tetrachlorkohlenstoff, wobei man darauf zu achten hat, daß die Zersetzungsprodukte möglichst im Rohr zurückbleiben. Man erhitzt zu diesem Zwecke das Rohr bei zurückgelegten Muffeln nur unmittelbar unter der Substanz bei einer maximalen Temperatur von 620°. Obschon bereits bei 440° eine ziemlich lebhafte Sublimation der flüchtigen Molybdänprodukte eintritt, hat es sich doch als unbedingt notwendig herausgestellt, die Schiffchentemperatur bis 620° zu steigern. Nur dann konnte eine vollständige Trennung der Molybdänsäure von Blei erreicht werden. Die sehr hohe Zersetzungstemperatur dürfte daran Schuld sein, daß bei den Versuchen sehr kleine Bleichloridmengen mit überdestillierten. Der Kohlensäurestrom wurde derart reguliert, daß 60 Blasen den Trockenzylinder passierten und ungefähr 10 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff pro Minute in den Vergaser gelangten. Nach ca. einstündiger Einwirkungsdauer hatte der Schiffcheninhalt ein vollständig weißes Aussehen. Nunmehr unterbrachen wir die Zufuhr von Tetrachlorkohlenstoff, löschten die Flamme unter dem Schiffchen und sublimierten die an den Rohrwandungen haftenden Molybdänchloride mittels Fächelflamme und Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes in die Vorlage hinüber. Hierauf ließen wir im Kohlensäurestrom erkalten

und spülten später das Rohr mehrmals mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser aus. Das Schiffchen samt Inhalt wurde in heißem, salzsäurehaltigem Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade zusammen mit dem Rohrspülwasser in einer geräumigen Porzellanschale digeriert und die Lösung mitsamt dem Quarz bis auf ca. 100 ccm eingeengt. Jetzt filtriert man das in Lösung gegangene Chlorblei ab und wäscht den Quarzrückstand so lange mit siedend heißem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf Zusatz von Silberlösung keine Reaktion mehr gibt. Im konzentrierten Filtrat bestimmten wir das Blei als Bleisulfat.[1])

Den salpetersauren Inhalt der Vorlage, welcher neben dem Molybbän noch Spuren von Blei enthält, dampften wir auf dem Wasserbade ein, führten das Ganze in einen etwas größeren gewogenen Porzellantiegel über, dampften dreimal mit Salpetersäure zur Trockne und glühten vorsichtig bis zum konstanten Gewicht. Dieser Rückstand wurde nun zur Bestimmung seines geringen Bleigehaltes längere Zeit auf dem Wasserbade mit ganz verdünnter Salpetersäure behandelt und filtriert, das Filtrat alsdann zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und das Blei wieder als Bleisulfat gefällt und gewogen. Zieht man das daraus berechnete Bleioxyd von der gewogenen obigen Gesamtmenge ab, so erhält man den wirklichen Gehalt an Molybdänsäure.

Bestimmung der Gangart.

0,4282 g Substanz wurden in 20 ccm Salzsäure gelöst, in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, mit 20 ccm verdünnter Salzsäure 1 : 1 aufgenommen und während 4 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Alles Blei geht als Chlorblei in Lösung, ebenso das Molybdän, während ungelöst lediglich die aus Kieselsäure bestehende Gangart zurückbleibt. Durch Filtration wurde letztere von der Lösung getrennt, mit siedend heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und der Rückstand samt Filter geglüht und gewogen. Zur Prüfung auf Kieselsäure wurde der Tiegelinhalt

[1]) P. Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 104.

mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und mit Flußsäure verdampft, wobei kein wägbarer Rückstand verblieb.

Resultat: 0,4282 g gaben 0,0024 g SiO_2 = 0,56%.

Analyse des Wulfenits.

I. 0,5950 g Wulfenit gaben 0,2304 g MoO_3 = 38,78%, ferner 0,4762 g $PbSO_4$ = 0,3503 g PbO = 58,89%.

II. 0,3546 g gaben 0,1374 g MoO_3 = 38,80%, ferner 0,2828 g $PbSO_4$ = 0,2080 g PbO = 58,67%.

Anmerkung. Bei Analyse I waren 0,0053 g PbO mit in das Destillat überdestilliert und bei Analyse II 0,0022 g PbO.

Im Anschluß an die oben mittels Tetrachlorkohlenstoff durchgeführten Trennungen der Molybdänsäure möge am Schlusse noch darauf aufmerksam gemacht sein, daß sich der Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls vortrefflich zur Aufschließung von Molybdänlegierungen eignet. Als Material hierzu wählten wir zwei in der Metallurgie häufig benutzte Legierungen, das Ferromolybdän, eine Mischung von Molybdän, Eisen und Silicium, ferner das Molybdänsilizid, bestehend aus Molybdän, Mangan, Eisen und Silicium.

Eine Zusammenstellung der bisherigen Aufschließungsmethoden obiger Legierungen findet man in dem Werke: „Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadiums und Wolframs, sowie deren Erze, Stähle, Legierungen und Verbindungen“ von H. Mennicke, Verlag von M. Krayn, Berlin 1913.

13. Analyse von Ferromolybdän.

Das uns zur Verfügung stehende grobstückige, spröde Handelsmaterial ließ sich in einem Stahlmörser fein pulverisieren. Hiervon wurden je 0,4—0,45 g Substanz ohne Zuschlag der Einwirkung von gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff ausgesetzt. Schon bei ungefähr 430° begann eine lebhafte Zersetzung der Legierung. Die rotbraun gefärbten Dämpfe konnten in einem lebhaften Kohlensäurestrome überdestilliert werden. Gegen das Ende der Operation steigerten wir die Temperatur bis auf 630°. Nach Verlauf einer halben Stunde hatte sich die Hauptmenge des Ferromolybdäns zersetzt. Der

geringe Rückstand im Schiffchen war von einer Kohlenstoffschicht (herrührend von der Tetrachlorkohlenstoffzersetzung) vollständig bedeckt. Wir unterbrachen nun die Zufuhr von Tetrachlorkohlenstoff, sublimierten die geringe Menge von Kondensationsprodukt im Kugeleinschliff mit Hilfe einer Fächelflamme in die Vorlage und ließen das Rohr im Kohlensäurestrom erkalten. Der Schiffchenrückstand wurde nun mit einigen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff befeuchtet, abermals in das Quarzrohr eingeführt und einer nochmaligen Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoffdampf unterworfen, wobei wir die Temperatur im Verlauf einer Viertelstunde allmählich auf ca. 720° steigerten. Nach der Abkühlung des Apparates glühten wir das Schiffchen über freier Flamme und bestimmten das Gewicht des Rückstandes, welcher aus etwas eisenhaltiger Gangart bestand. Als Schiffchenrest ergab Analyse I 0,0013 g, Analyse II 0,0014 g. Das Schiffchen wurde nun längere Zeit in salzsäurehaltigem Wasser digeriert, die Lösung bis auf 10 ccm eingedampft, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat mit Spuren von Eisen der Hauptmenge des Eisens in der Vorlage hinzugegeben.

Die salzsaure Vorlageflüssigkeit, welche alles Eisen, das Silicium[1]) und das Molybdän enthielt, dampften wir in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne ein, nahmen mit wenig verdünnter Salzsäure auf, verdünnten mit heißem Wasser und filtrierten die bereits ausgeschiedene Kieselsäure ab.

Das Filtrat wurde nun zur Bestimmung des Eisens tropfenweise zu erwärmtem überschüssigem Ammoniak gegeben, das Ganze während einer Stunde auf dem Wasserbade digeriert und hierauf durch Filtration vom ausgeschiedenen Ferrihydroxyd getrennt. Da sich das gewogene Eisenoxyd als kieselsäurefrei erwies, mußte noch Kieselsäure bei der Molybdänsäure geblieben sein. Deshalb dampften wir die vereinigten ammoniakalischen Filtrate in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne und verjagten die Ammonsalze durch wiederholtes Abrauchen mit Königswasser. Den schön weiß aussehenden Rückstand von Kieselsäure und Molybdänsäure

[1]) Das Silicium hatte sich als Siliciumtetrachlorid mit verflüchtigt.

führten wir nun quantitativ in das Quarzschiffchen über, worauf die Trennung der Kieselsäure und der Molybdänsäure durch abermalige Destillation in Tetrachlorkohlenstoff erfolgt.

Der Schiffchenrückstand ist am Ende in etwas salzsäurehaltigem Wasser aufzunehmen, zu filtrieren, auszuwaschen und im tarierten Platintiegel bis zum konstanten Gewicht zu glühen. Eine Prüfung dieser Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure ergab keinen wägbaren Rückstand.

In der Vorlage wurde die Molybdänsäure durch Eindampfen, wiederholtes Abrauchen mit Salpetersäure im Porzellantiegel und nachfolgendem Glühen bis zum konstanten Gewicht bestimmt.

Resultate.

Analyse I:

0,4208 g gaben	0,4964 g MoO_3	= 0,3304 g Mo	= 78,64 %
„	0,1113 g Fe_2O_3	= 0,0778 g Fe	= 18,85 „
„	0,0216 g SiO_2	= 0,0101 g Si	= 2,41 „
			99,63 %

Analyse II:

0,4287 g gaben	0,5070 g MoO_3	= 0,3454 g Mo	= 78,85 %
„	0,1146 g Fe_2O_3	= 0,0801 g Fe	= 18,70 „
„	0,0210 g SiO_2	= 0,0098 g Si	= 2,30 „
			99,88 %

14. Analyse von Molybdänsilizid.

Dieses Material stand uns in gepulvertem Zustande zur Verfügung, ebenso eine technische Analyse davon, die aber nur den Gehalt an Molybdän, Mangan und Silicium angab. Wie das unten angeführte Resultat zeigt, besteht zwischen unserem Ergebnis und dem bereits vorliegenden im großen und ganzen eine gute Übereinstimmung.

Der Aufschluß des Molybdänsilizids in Tetrachlorkohlenstoff war in der Hauptsache demjenigen des Ferromolybdäns analog. Einzig das Mangan bereitete einige Schwierigkeiten, da dieses, wenn es auch relativ schwerflüchtig ist, zum Teil doch mit der Molybdänsäure übersublimiert und auch im Destillat bestimmt werden muß.

Den Schiffchenrückstand, der die Hauptmenge des Mangans neben etwas ausgeschiedenem Kohlenstoff enthält, lösten wir in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen

Wasserstoffsuperoxyd, filtrierten vom Kohlenstoff ab und dämpften das Filtrat zur Trockne ein. Der Trockenrückstand wurde in 2 ccm Salzsäure gelöst, die Lösung mit heißem Wasser verdünnt, das Mangan mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt, abfiltriert und im Porzellantiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht. Das Schiffchen enthielt 0,0182 g Mn_3O_4 = 0,0131 g MnO = 3,61 %.

Für die Aufarbeitung der salzsauren Vorlageflüssigkeit, welche alles Molybdän, Silicium, Eisen und sehr wenig Mangan enthält, ergab sich im Laufe der Untersuchung nachstehender Trennungsgang: Der auf dem Wasserbade eingedampfte Rückstand wurde in möglichst wenig Salzsäure gelöst, mit heißem Wasser verdünnt, und nach Zusatz von 3—4 g Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssigem Ammoniak während einer Stunde auf dem Wasserbade digeriert und hierauf filtriert. Den schön rot aussehenden Eisenniederschlag, welcher sich mit heißem Wasser sehr gut auswaschen ließ, glühten wir im Porzellantiegel bis zum konstanten Gewicht.

Das Filtrat, welches das Mangan enthält, ist nun behufs Zerstörung der Hydrazinsalze und Abrauchen der Ammonsalze wiederholt mit Salpetersäure einzudampfen. Die Salpetersäure ihrerseits entfernt man durch Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade, löst diesen Trockenrückstand in einigen Tropfen ganz verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwa 50 ccm Wasser und bestimmt dann das Mangan in der üblichen Weise durch Fällen mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd.

Das ammoniakhaltige Filtrat, welches alles Molybdän, einen Rest an Silicium und unter Umständen noch Manganspuren enthalten kann, wurde nun eingetrocknet, zur Zerstörung der Ammonsalze mit Königswasser abgeraucht, der Rückstand mit wenig warmem Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure behandelt, quantitativ in ein Porzellanschiffchen übergeführt und darin zur Trockne verdampft. Hierauf erfolgte nun die Trennung der Kieselsäure von der Molybdänsäure durch abermalige Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrome.

Den Schiffchenrückstand, bestehend aus Kieselsäure, nahmen wir in etwas salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrierten

und glühten ihn im Tiegel bis zum konstanten Gewicht. Eine nachträgliche Prüfung dieser Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure ergab keinen wägbaren Rückstand.

Die salzsaure Flüssigkeit verarbeiteten wir in nachstehender Weise: Nach Abrauchen der Ammonsalze nahmen wir den Trockenrückstand mit Wasser und einer Spur Salzsäure auf, bestimmten eventuell in der Lösung Mangen durch Fällen mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, filtrierten von einem etwaigen Niederschlag ab und glühten ihn bis zur Gewichtskonstanz. Das Molybdändestillat verarbeiteten wir auf Molybdänsäure durch mehrmaliges Eindampfen mit Salpetersäure, zum Schluß im gewogenen Porzellantiegel und vorsichtiges Ausglühen darin bis zum konstanten Gewicht.

Resultate:

0,3636 g gaben	0,3377 g	MoO_3	= 0,2248 g	Mo	= 61,91 %
„	0,0274 g	Mn_3O_4	= 0,0197 g	Mn	= 5,42 „
„	0,0784 g	SiO_2	= 0,0368 g	Si	= 10,13 „
„	0,1034 g	Fe_2O_3	= 0,0723 g	Fe	= 19,89 „

Eine von technischer Seite von der vorliegenden Legierung nach anderen Methoden ausgeführte Analyse hatte die folgenden Resultate ergeben:

Mo	63,56 %
Mn	5,04 „
Si	10,15 „

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universität Heidelberg und der städtischen Handels-Hochschule Cöln.

Über Hydrazinosäuren;

von

August Darapsky.

Zweite Abhandlung.

Nach den in der ersten Abhandlung[1]) gegebenen Darlegungen kommen zur Gewinnung von α-Hydrazinosäuren fünf verschiedene Methoden in Betracht:

1) Anlagerung von Blausäure an Semicarbazone von Aldehyden oder Ketonen nach Thiele[2]);
2) Reduktion von Isonitraminsäuren nach W. Traube[3]);
3) Reduktion von Diazosäuren;
4) Reduktion der Hydrazone (bzw. Semicarbazone) von Aldehyd- oder α-Ketonsäuren;
5) Umsetzung von Hydrazinhydrat mit α-Halogensäuren.

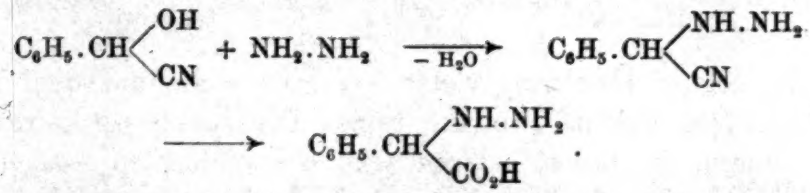
Unter diesen Verfahren stehen 2), 3) und 4) insofern in einem inneren Zusammenhang, als die Ausgangsstoffe von 3) und 4) zugleich Zwischenprodukte bei der Reduktion der Isonitraminsäuren nach 2) darstellen. Die einfachste und allgemeinste Methode 5) entspricht ganz der bekannten Darstellung der Aminosäuren aus Ammoniak und Halogenfettsäuren, während die Methode 1) mit der Streckerschen Reaktion[4]) — Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak — freilich nur entfernter verwandt ist. Es schien mir nun interessant,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **96**, 251 (1917).
[2]) Ann. Chem. **283**, 37 (1894); **290**, 1 (1896); **303**, 75 (1898).
[3]) Ber. **29**, 670, 2729 (1896); **31**, 162 (1898).
[4]) Ann. Chem. **75**, 29 (1850).

zu versuchen, auch die so fruchtbare Tiemannsche[1]) Umkehrung der Streckerschen Synthese von α-Aminosäuren — Einwirkung von Aldehyd- oder Ketoncyanhydrinen auf Ammoniak oder Amine — behufs Gewinnung von α-Hydrazinosäuren entsprechend umzugestalten.

In Gemeinschaft mit Herrn B. Adamczewski habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen. Wir gingen dabei von dem Nitril der Mandelsäure (Benzaldehydcyanhydrin) aus; dieses sollte mit Hydrazinhydrat das Hydroxyl gegen den Hydrazinrest austauschen und das so entstehende Hydrazinosäurenitril bei der Verseifung Hydrazinophenylessigsäure liefern:

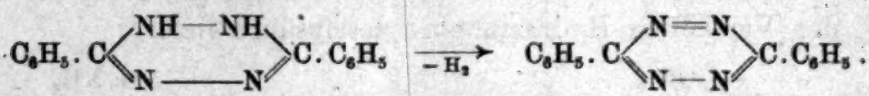


Das Verhalten von Phenylhydrazin gegen α-Oxysäurenitrile hat auf Anregung Tiemanns schon vor geraumer Zeit Reissert[2]) näher untersucht; während aus den Cyanhydrinen des Acetaldehyds und Acetons so leicht unter Austritt von Wasser die Nitrile der entsprechenden Phenylhydrazinosäuren erhalten wurden, lieferte Benzaldehydcyanhydrin unter gleichzeitiger Abspaltung von Blausäure nur Benzalphenylhydrazon. Wie wir bald fanden, nimmt auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mandelsäurenitril nicht den erwarteten Verlauf; die Aufklärung der entstehenden Verbindungen und ihre sichere Identifizierung war indessen ziemlich mühsam.

Wird zu Mandelsäurenitril Hydrazinhydrat gegeben, so tritt sehr bald unter spontaner Erwärmung lebhafte Reaktion ein; dabei entweichen Ströme von Blausäure und Ammoniak. Aus der dunkelroten Mischung scheidet sich noch in der Wärme ein gelber, krystallinischer Körper ab. Die alkoholische Lösung der erhaltenen Substanz zeigte die charakteristische Eigenschaft, sich beim Eindampfen rot zu färben. Daß es sich hierbei um einen Oxydationsprozeß handelt, geht daraus hervor, daß die farblose Lösung des Körpers in warmem Eisessig auf

[1]) Ber. 14, 1957 (1881).
[2]) Ber. 17, 1451 (1884).

Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Amylnitrit, sofort die gleiche intensiv violettrote Farbe annahm. Das so freilich nur in geringer Menge entstehende Oxydationsprodukt bildete prachtvoll violettrote Nadeln, die bei 192° schmolzen und sich überraschenderweise als identisch erwiesen mit dem zuerst von Pinner[1]) auf anderem Wege dargestellten Diphenyltetrazin. Die Bildung dieser Substanz durch einfache Oxydation des ursprünglichen Produktes läßt sich nur so erklären, daß in letzterem das zugehörige Diphenyldihydrotetrazin enthalten sein mußte:

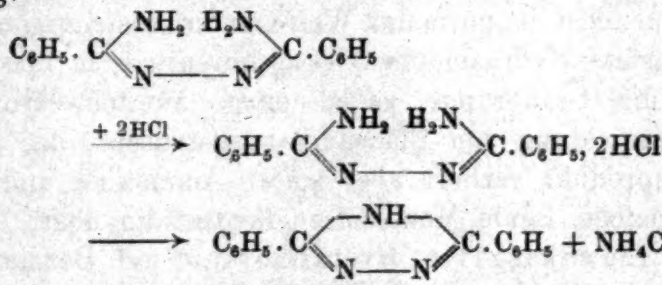


Es gelang aber trotz vieler Versuche nicht, aus dem ursprünglichen, gelben Produkt reines Diphenyldihydrotetrazin zu isolieren, da dieses, entsprechend der schlechten Ausbeute an Tetrazin bei der Oxydation, offenbar nur einen Nebenbestandteil bildet.

Bei weiteren Versuchen wurde, um die überaus stürmische Einwirkung von Hydrazinhydrat zu mäßigen und Oxydation nach Möglichkeit zu verhindern, eine Lösung von Mandelsäurenitril in absolutem Alkohol allmählich unter Kühlung mit Hydrazinhydrat versetzt und das sich bald dunkelbraunrot färbende Gemisch verschlossen 2—3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei schieden sich dünne, gelbe Blättchen aus; beim Öffnen der Flasche war schwacher Druck vorhanden und starker Geruch nach Blausäure wahrzunehmen. Die Lösung der Substanz in Eisessig färbte sich beim Erwärmen mit Amylnitrit nur schwach gelb; eine Violettfärbung, wie bei obigem Produkt, trat hier nicht auf. Die Zusammensetzung entsprach der empirischen Formel $C_{14}H_{14}N_4$. Aufklärung über die Natur des erhaltenen Körpers brachte aber erst das eingehende Studium seines Verhaltens gegen Salzsäure. Versetzt man die alkoholische Lösung mit alkoholischer Salzsäure, so scheidet sich sofort ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab; das so erhaltene salzsaure Salz, $C_{14}H_{14}N_4$, 2 HCl, ist in kaltem Wasser leicht löslich, beim Kochen der wäßrigen

[1]) Ann. Chem. 297, 264 (1897).

Lösung aber fällt rasch eine neue, chlorfreie Verbindung, $C_{14}H_{11}N_3$, aus, die mit Sicherheit mit dem von Pinner[1]) beschriebenen Diphenyltriazol identifiziert werden konnte, während sich in dem Filtrat dieses Körpers Chlorammonium nachweisen ließ. Danach war zu vermuten, daß in der ursprünglichen Substanz, $C_{14}H_{14}N_4$, das gleichfalls von Pinner[2]) bereits beschriebene Dibenzenylhydrazidin vorlag, das mit Salzsäure zunächst das zugehörige Dichlorhydrat lieferte, welch letzteres sodann beim Erwärmen der wäßrigen Lösung unter Abspaltung von Salmiak und Ringschluß in Diphenyltriazol überging:



Pinner erhielt das Diphenyltriazol durch Kochen des Dihydrazidins mit Eisessig und Verdünnen der Lösung mit Wasser in farblosen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, die bei 100° wasserfrei wurden und bei 192° schmolzen. Das von uns durch Kochen der wäßrigen Lösung obigen Dichlorhydrats gewonnene Triazol enthielt kein Krystallwasser, zeigte aber den gleichen Schmp. 189—190°. Für Dibenzenylhydrazidin fand Pinner den Schmelzpunkt bei 203°, während der von uns erhaltene Körper auch nach Umwandlung in das Dichlorhydrat und Wiederabscheidung mittels Soda und wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol stets unscharf und bedeutend niedriger, zwischen 180–190°, schmolz. Zur Aufklärung dieses Unterschiedes wurde darum Dibenzenylhydrazidin nach dem Verfahren von Pinner[3]), durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzimidoäther, dargestellt und sowohl als solches, als auch in Form des salzsauren und salpetersauren Salzes, sowie endlich durch Überführung in Acetyldiphenyltriazol mit dem aus Mandelsäurenitril gewonnenen Körper verglichen.

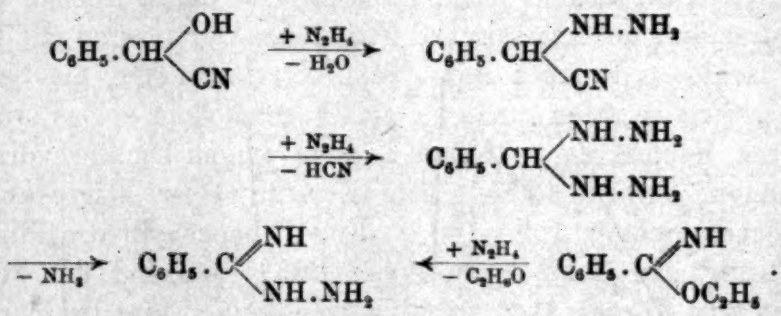
---

[1]) Ann. Chem. 297, 255 (1897).
[2]) Ebenda, S. 249. [3]) Ebenda.

Auch das so dargestellte Dibenzenylhydrazidin zeigte denselben unscharfen Schmelzpunkt von etwa 180—190°, eine Erscheinung, die jedenfalls auf den beim Erhitzen sich allmählich vollziehenden Übergang in Diphenyltriazol zurückgeführt werden muß. Die Derivate der beiden Körper erwiesen sich gleichfalls als völlig miteinander identisch.

In welcher Weise dürfte nun aber diese unerwartete Entstehung der gleichen Verbindungen aus so gänzlich verschiedenen Körpern, wie Benzimidoäther einerseits und Mandelsäurenitril andererseits, zu erklären sein?

Wahrscheinlich liefert Mandelsäurenitril mit Hydrazinhydrat zunächst in normaler Weise unter Austritt von Wasser das erwartete Hydrazinophenylessigsäurenitril; in diesem wird sodann die Cyangruppe gegen einen zweiten Hydrazinrest unter Entwicklung von Blausäure ausgetauscht, das gebildete Zwischenprodukt verliert aber sofort Ammoniak und geht so in das gleiche, labile Monobenzenylhydrazidin über, das auch bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzimidoäther nach Pinner[1]) zuerst entsteht:



Als Nebenprodukte der Reaktion müssen somit Blausäure und Ammoniak entstehen, die beide dabei in der Tat in reichlicher Menge erhalten werden.

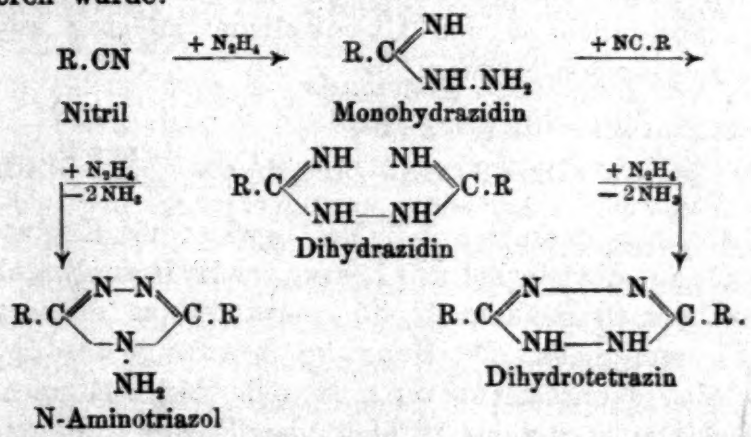
Erst gelegentlich der Zusammenstellung dieser Arbeit wurde ich bei erneuter Durchsicht der Literatur darauf aufmerksam, daß die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mandelsäurenitril bereits von anderer Seite untersucht wurde. Purgotti[2]) hat gefunden, daß das Nitril durch Hydrazinhydrat in

[1]) Ann. Chem. 297, 221 ff. (1897).
[2]) Gazz. chim. 25, I, 120 (1895).

alkoholischer Lösung bei Anwendung äquimolekularer Mengen zu Phenylessigsäurenitril oder Benzylcyanid reduziert wird:

$$2C_6H_5.CH(OH).CN + N_2H_4 = 2C_6H_5.CH_2.CN + 2H_2O + N_2.$$

Diese Angabe ist äußerst überraschend; wurde doch meines Wissens bisher noch niemals eine derartige Reduktion einer alkoholischen Hydroxylgruppe durch Hydrazin beobachtet.[1]) Wenn aber so aus Mandelsäurenitril wirklich Benzylcyanid entsteht, dann war auf Grund der Untersuchungen von Curtius und Dedichen[2]), von K. A. Hofmann und Ehrhart[3]) sowie von Curtius, Darapsky und Müller[4]) zu erwarten, daß dieses mit Hydrazin weiter nach folgendem Schema (R=$C_6H_5.CH_2$) reagieren würde:



Wie man sieht, gehören die von uns erhaltenen Verbindungen einer ganz anderen Reihe an; sie könnten nach obigem Schema nur aus Benzonitril (R=C_6H_5) hervorgehen, dessen Zwischenbildung in unserem Falle aber ganz ausgeschlossen ist. Jedenfalls haben wir bei unseren Versuchen weder die Bildung von Benzylcyanid noch das Auftreten etwaiger, weiterer Umwandlungsprodukte desselben beobachtet.

Ljubawin[5]) hat zuerst die beiden Phasen der Strecker[6])-Tiemannschen[7]) Synthese der α-Aminosäuren — Einwirkung

---

[1]) Vgl. die Untersuchungen von Curtius und seinen Schülern über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ester von α-Oxysäuren, dies. Journ. [2] **94**, 282—293 (1916); **95**, 168—256 (1917).

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 245 (1894); **52**, 272 (1895).

[3]) Ber. **45**, 2732 (1912). [4]) Ber. **48**, 1614 (1915).

[5]) Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **13**, 505 (1881).

[6]) Ann. Chem. **75**, 29 (1850). [7]) Ber. **13**, 381 (1880).

von Blausäure und Ammoniak oder Aminen auf Aldehyde — durch die Anwendung von Cyanammonium miteinander vereinigt. Jay und Curtius[1]) haben dann dieses Verfahren dadurch wesentlich vereinfacht, daß sie an Stelle von fertigem Cyanammonium eine wäßrige Lösung von Chlorammonium und Cyankalium auf Aldehyde einwirken ließen; aus Formaldehyd entstand so durch weitere Kondensation des zunächst gebildeten Aminoacetonitrils mit unverändertem Aldehyd Methylenaminoacetonitril[2]):

$$2CH_2O + NH_4Cl + KCN = CH_2{:}N.CH_2.CN + 2H_2O + KCl.$$

Wir haben nun gefunden, daß Benzaldehyd mit Hydrazinmonochlorid und Cyankalium in ganz analoger Weise zu reagieren vermag:

$$2C_6H_5.CHO + NH_2.NH_3Cl + KCN = C_6H_5.CH{:}N.NH.CH(C_6H_5).CN + 2H_2O + KCl.$$

Läßt man Benzaldehyd (1 Mol.) unter guter Kühlung auf eine wäßrig-methylalkoholische Lösung von Hydrazinmonochlorid (1 Mol.) und Cyankalium (1 Mol.) einwirken, so scheidet sich bei längerem Stehen die Benzalverbindung des Hydrazinophenylessigsäurenitrils in gelblichen Blättchen aus. Die Ausbeute betrug bis zu 68% der Theorie. Nimmt man dagegen an Stelle von Hydrazinmonochlorid Hydrazinbichlorid, so entsteht keine Spur obigen Nitrils, sondern Benzaldazin neben geringen Mengen einer weißen, hochschmelzenden, in Äther unlöslichen Substanz, die noch nicht näher untersucht wurde. Überraschenderweise erhält man aber auch bei Anwendung von Hydrazinmonochlorid nur Benzaldazin neben Spuren des gleichen hochschmelzenden Körpers, wenn man an Stelle von einem Molekül zwei Moleküle Benzaldehyd, wie es die obige summarische Gleichung eigentlich verlangt, in Reaktion treten läßt.

Für die nähere Art der Bildung des Benzalhydrazinophenylessigsäurenitrils kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

---

[1]) Ber. 27, 59 (1894).

[2]) Vgl. auch Klages, Ber. 36, 1506 (1903) und Eschweiler, Ann. Chem. 278, 229 (1894).

Entweder entstehen zunächst Benzaldazin, das sodann 1 Mol. Blausäure addiert,

I. $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5 + HCN = C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CN$,

oder aber Benzalhydrazin und Mandelsäurenitril, die sich darauf unter Austritt von 1 Mol. Wasser miteinander vereinigen:

II. $C_6H_5.CH:N.NH_2 + C_6H_5.CH(OH).CN$
$= C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CN + H_2O$.

Sehr wahrscheinlich verläuft die Reaktion in letzterem Sinne, also unter Zwischenbildung von Mandelsäurenitril. Dafür spricht zunächst die von v. Miller und Plöchl[1]) aufgefundene Gesetzmäßigkeit, daß solche Hydrazone, welche einen Phenylrest an dem doppelt gebundenen Kohlenstoff der Gruppe >C:N— enthalten, keine Blausäure zu addieren vermögen, wie schon früher Reissert[2]) an dem dem Benzaldazin analog gebauten Benzalphenylhydrazon beobachtete. Dies geht weiter daraus hervor, daß Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril nur unter solchen Bedingungen erhalten wurde, unter denen die Bildung von Benzalhydrazin möglich erscheint, nämlich bei Abwesenheit freier Mineralsäure (Hydrazinbichlorid), die etwa entstehendes Benzalhydrazin sofort in Benzaldazin umwandeln würde[3]), und bei Anwendung von 1 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Hydrazin, d. h. bei Gegenwart überschüssigen Hydrazins. Endlich aber konnten wir leicht Benzalhydrazin und Mandelsänrenitril auch als solche nach Gleichung II zu Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril kondensieren.

Auch bei der analogen Darstellung von Aminonitrilen aus Aldehyden bzw. Ketonen, Chlorammonium und Cyankalium sind als Zwischenprodukte Oxynitrile anzunehmen, wie Zelinsky und Stadnikoff[4]) gezeigt haben; nach letzterem[5]) gilt das gleiche auch für die Streckersche Reaktion: Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak.

---

[1]) Ber. 25, 2024 (1892); vgl. auch Thiele u. Stange, Ann. Chem. 283, 11 (1894); Thiele u. Heuser, Ann. Chem. 290, 3 (1896).
[2]) Ber. 17, 1452 (1884).
[3]) Vgl. Curtius u. Pflug, dies. Journ. [2] 44, 539 (1891).
[4]) Ber. 39, 1724 (1906). [5]) Ber. 40, 1014 (1907).

Beim Kochen von Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril mit verdünnter Salzsäure werden außer Benzaldehyd und Ammoniak stets auch beträchtliche Mengen Blausäure und Hydrazin abgespalten. Läßt man dagegen das Nitril mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte stehen, so liefert es glatt Benzalhydrazinophenylessigsäureamid, dieses wird beim Kochen mit Normalsalzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd in Hydrazinophenylessigsäureamid übergeführt, welch letzteres endlich durch Kochen mit Barytwasser unter Ammoniakentwicklung zu Hydrazinophenylessigsäure verseift wird:

$$C_6H_5.CH{:}N.NH.CH(C_6H_5).CN \xrightarrow{+H_2O}$$

$$C_6H_5.CH{:}N.NH.CH(C_6H_5).CO.NH_2 \xrightarrow[-C_6H_5.CHO]{+H_2O}$$

$$NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO.NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O}$$

$$NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H.$$

Die so erhaltene Hydrazinophenylessigsäure war völlig identisch mit der früher auf ganz anderen Wegen, durch Reduktion des Hydrazons der Phenylglyoxylsäure[1]) sowie durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Phenylbromessigsäure[2]), dargestellten Verbindung.

Allgemeiner Anwendung scheint obige Reaktion zwischen Aldehyden, Hydrazinmonochlorid und Cyankalium nicht fähig zu sein. So wurden zunächst in der aromatischen Reihe sowohl aus Salicylaldehyd, wie aus Anisaldehyd an Stelle der erwarteten Aldehydkondensationsprodukte von Hydrazinosäurenitrilen nur die entsprechenden, bereits mehrfach beschriebenen Aldazine erhalten.

Von fetten Aldehyden wurde bisher nur das Önanthol nach der gleichen Richtung hin untersucht; dieses lieferte eine in glänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 133—136°, die durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Verhalten als Önanthylidenhydrazin,

$$CH_3.[CH_2]_5.CH{:}N.NH_2,$$

erkannt wurde. Zum Vergleich wurde die Substanz auch noch durch Kondensation von Önanthol mit Hydrazinhydrat in wäßriger Lösung dargestellt; die auf demselben Wege von

[1]) Dies. Journ. [2] **96**, 276 (1917).
[2]) Ebenda, S. 285.

Franzen und Eichler[1]) erhaltene und als Önanthylidenhydrazin beschriebene flüssige Verbindung ist nach unseren Beobachtungen Önanthylidenazin,

$$CH_3.[CH_2]_5.CH{:}N.N{:}CH.[CH_2]_5.CH_3.$$

Wir versuchten endlich, analog der Bildung von Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril aus Mandelsäurenitril und Benzalhydrazin, durch Einwirkung von Önanthylidencyanhydrin auf Benzalhydrazin Benzalhydrazinocaprylsäurenitril darzustellen:

$$CH_3.[CH_2]_5.CH\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + NH_2.N{:}CH.C_6H_5$$

$$\xrightarrow{-H_2O} CH_3.[CH_2]_5.CH\begin{matrix}NH.N{:}CH.C_6H_5\\CN\end{matrix}.$$

Die Reaktion nahm aber nicht den erwarteten Verlauf; vielmehr entstand beim Erwärmen oder längerem Stehen unter Entwicklung von Blausäure ein gelbes Öl, das nach mehrmaliger Fraktionierung im Vakuum ziemlich konstant überging und bei der Analyse auf das gemischte Önanthylidenbenzalhydrazin,

$$CH_3.[CH_2]_5.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_5,$$

stimmende Zahlen lieferte. Da das Öl aber bei längerem Stehen in der Kälte Benzaldazin in derben, gelben Krystallen abschied, stellte es wohl keine einheitliche Verbindung dar, sondern dürfte neben dem gemischten Azin auch Benzaldazin und Önanthylidenazin enthalten haben. Bei der Einwirkung von Önanthylidencyanhydrin auf Benzalhydrazin geht also ersteres unter Abspaltung von Blausäure in Önanthol über; dieses liefert sodann mit Benzalhydrazin außer dem gemischten Azin die beiden möglichen symmetrischen Azine. Daß hierbei nicht, wie man vielleicht zunächst erwarten könnte, das gemischte Azin allein entsteht, kann nicht weiter überraschen, da bei der Reaktion Wasser gebildet wird, nach den Untersuchungen von Franzen und Eichler[2]) aber derartige gemischte Azine meist nur unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser in reinem Zustande erhalten werden können.

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 251 (1910). [2]) Ebenda, S. 243.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Oxysäurenitrile.

[Bearbeitet von **Boleslaw Adamczewski.**[1])]

Hydrazinhydrat und Mandelsäurenitril.

I. Versuch.

81 g Mandelsäurenitril (609 M-M.), die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Einschliffkolben befanden, wurden mit 56 g Hydrazinhydrat (1120 M-M.) versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach wenigen Minuten trat unter Aufkochen und lebhafter Gasentwicklung eine so heftige Reaktion ein, daß das Erhitzen eingestellt werden mußte. Das entweichende Gas roch stark nach Ammoniak und zugleich nach Blausäure und war mit blauer Flamme brennbar. Schon in der Wärme hatten sich aus der dunkelroten Flüssigkeit rötlichgelbe Blättchen abgeschieden, deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrte. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Mischung noch 6 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene gelbrote Substanz scharf abgesaugt und in einer Reibschale mit Alkohol angerieben; dieser färbte sich dabei tief dunkelrot, während der ungelöste Anteil eine hellgelbe Farbe annahm. Letzterer wurde von neuem abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute ca. 9 g. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht löslich in heißem Eisessig. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Eisessig umkrystallisiert und so in hellgelben Blättchen erhalten, die unscharf gegen 175° schmolzen.

I. 0,1397 g gaben 25 ccm N bei 18° und 759 mm.
II. 0,1481 g gaben 26,9 ccm N bei 21° und 753 mm.
III. 0,1453 g gaben 26,1 ccm N bei 19° und 745,5 mm.

Gefunden:

I. 20,55% N. II. 20,39% N. III. 20,20% N.

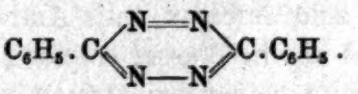
---

[1]) Boleslaw Adamczewski, „Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Oxysäurenitrile". Inaug.-Diss. Heidelberg, 1911. Druck von Fr. Schulze.

Da nach dem Folgenden die Substanz bei der Oxydation Diphenyltetrazin liefert, so muß dieselbe Diphenyldihydrotetrazin enthalten; für letzteres, $C_{14}H_{12}N_4$ (236,14), berechnen sich aber 23,73% N, während im Durchschnitt nur 20,38% N gefunden wurden. Das Produkt stellt also keine einheitliche Substanz dar.

Beim Einengen der Lösung der Substanz in Eisessig färbte sich dieselbe infolge Oxydation rotviolett; diese violette Lösung wurde durch Kochen mit Zinkstaub wieder entfärbt.

Diphenyl-tetrazin,



0,89 g obigen Körpers vom Schmp. 175° wurden in warmem Eisessig gelöst und 1,05 g Amylnitrit hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort intensiv rotviolett. Sie wurde noch 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schieden sich rotviolette, glänzende Nadeln aus, die bei 192° schmolzen. Ausbeute 0,3 g. Die Substanz ist spielend löslich in Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, schwerer in warmem Alkohol und Ligroin, sowie in Äther, unlöslich in Wasser. Die Analysen des aus viel heißem Alkohol (auf ein Teil Substanz ca. 170 Teile Alkohol) umkrystallisierten Körpers ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1583 g gaben 0,4130 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.
0,1368 g gaben 29,5 ccm N bei 19° und 744 mm.
II. 0,1629 g gaben 0,4827 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.
0,1354 g gaben 28,9 ccm N bei 21° und 756 mm.
III. 0,1818 g gaben 0,4755 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4$ (234,12):	Gefunden: I.	II.	III.
C	71,76	71,20	71,77	71,33 %
H	4,30	4,80	4,95	4,57 „
N	23,94	24,15	24,06	— „ .

Die Substanz ist identisch mit dem zuerst von Pinner[1]) auf anderem Wege dargestellten Diphenyltetrazin.

[1]) Ann. Chem. 297, 264 (1897).

II. Versuch.

Bildung von Dibenzenyl-hydrazidin.

90 g Mandelsäurenitril (1 Mol.) wurden mit 68 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) versetzt, der Kolben mit einem Rückflußkühler verbunden und das Gemisch sich selbst überlassen. Nach etwa $^1/_4$ Stunde trat unter Aufschäumen und starker Wärmeentwicklung heftige Reaktion ein, wobei Ammoniak und Blausäure entwichen, während sich aus dem Reaktionsgemisch ein krystallinischer, rotgelber Körper und im Kühler ein weißes Sublimat abschied. Letzteres wurde als Cyanammonium erkannt. Es roch sehr intensiv nach Ammoniak und zugleich nach Blausäure und war in Wasser spielend löslich; die wäßrige Lösung gab einerseits beim Übersättigen mit Natronlauge Ammoniak, andererseits bei sukzessivem Zusatz von Natron, Eisenvitriol, Ferrichlorid und verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen Berliner Blau. Beim Aufbewahren zersetzte sich das Sublimat unter Schwarzfärbung.

Nach 12stündigem Stehen wurde die ausgeschiedene rotgelbe Substanz scharf abgesaugt, mit Alkohol angerieben, von neuem abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an dem nunmehr gelben Pulver betrug 21,2 g; Schmp. 163—167°. 5 g dieses Rohproduktes wurden in 350 ccm heißem 96 prozent. Alkohol gelöst; die beim Erkalten ausgeschiedenen gelben Blättchen sinterten bei 180° und schmolzen bei 185° zu einer klaren, rötlichgelben Flüssigkeit. Die Analysen stimmten recht gut auf die Zusammensetzung des Dibenzenylhydrazidins, für das aber Pinner[1]) den Schmelzpunkt bedeutend höher, bei 203°, fand.

I. 0,1521 g gaben 0,3930 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1532 g gaben 31,6 ccm N bei 18° und 761,5 mm.

II. 0,1530 g gaben 0,3968 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.
0,1516 g gaben 31,2 ccm N bei 17° und 760,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$ (238,15):	Gefunden: I.	II.
C	70,54	70,47	70,73 %
H	5,93	6,02	5,98 „
N	23,53	23,75	23,78 „ .

[1]) Ann. Chem. 297, 250 (1897).

Die Substanz ist in kaltem Eisessig löslich; die Lösung gibt mit Amylnitrit starke Rotviolettfärbung. Diese Reaktion zeigt nach dem Folgenden reines Dibenzenylhydrazidin nicht; dieselbe ist vielmehr für Diphenyldihydrotetrazin charakteristisch, welch letzteres somit in obiger Substanz gleichfalls enthalten sein muß, und das in seiner Zusammensetzung der des Dibenzenylhydrazidins ziemlich nahe kommt:

Dibenzenylhydrazidin, $C_{14}H_{14}N_4$ (238,15): C 70,54, H 5,93, N 23,53%.
Diphenyldihydrotetrazin, $C_{14}H_{12}N_4$ (236,14): C 71,15, H 5,12, N 23,73%.

Bei einem zweiten Versuch unter denselben Bedingungen, aber unter Anwendung von nur 26 g Mandelsäurenitril (200 M.-M.) wurden 4,6 g Rohprodukt erhalten vom Schmp. 160—171°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein etwas höherer Schmelzpunkt gefunden; die Substanz sinterte nunmehr bei 179° und schmolz unscharf bei 186° unter Zersetzung zu einer hellgelben Flüssigkeit. Die Lösung des Körpers in warmem Eisessig färbte sich auf Zusatz von Amylnitrit rotviolett.

Die Reinigung des Dibenzenylhydrazidins geschah nach dem von Pinner[1]) angegebenen Verfahren.

10,85 g des beim ersten Versuch erhaltenen Rohproduktes (Schmp. 163—167°) wurden mit 100 ccm 5 prozent. Salzsäure geschüttelt, wobei teilweise Lösung eintrat, und durch das in einem schmalen, hohen Zylinder befindliche Gemisch 5 Stunden Sauerstoff hindurchgeleitet. Diphenyldihydrotetrazin wird dadurch zu rotem unlöslichem Diphenyltetrazin oxydiert, während das in der verdünnten Säure lösliche Dibenzenylhydrazidin unverändert bleibt. Sodann wurde abfiltriert und aus der salzsauren Lösung mit fester Pottasche das Dibenzenylhydrazidin als gelblichweißer, flockiger Niederschlag gefällt. Der in der Säure unlösliche Rückstand wurde noch dreimal bei Gegenwart von 5 prozent. Salzsäure in gleicher Weise behandelt. Dabei wurden insgesamt 4,5 g Dibenzenylhydrazidin gewonnen, das durch nochmaliges Auflösen in 2 prozent. Essigsäure, Abfiltrieren des Ungelösten und Übersättigen des Filtrats mit Pottasche völlig gereinigt wurde. Die Substanz krystallisierte aus Alkohol in glänzenden, hellgelben Blättchen. Das so er-

[1]) Ber. 26, 2129, 2132 (1893); Ann. Chem. 297, 250 (1897).

haltene reine Dibenzenylhydrazidin zeigte in essigsaurer Lösung auf Zusatz von Amylnitrit keinerlei Rotfärbung.

Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol ein rotgelbes Produkt (2,4 g), das gegen 150° unter Zersetzung schmolz. Dasselbe wurde in Eisessig gelöst und gasförmige salpetrige Säure eingeleitet; beim Versetzen mit Wasser schied sich neben dem violettroten Diphenyltetrazin noch ein davon verschiedener gelber Körper ab, die so gut als möglich mechanisch durch Auslesen voneinander getrennt wurden. Ersteres krystallisierte aus Alkohol in violettroten Nadeln, die aber schon bei 182° schmolzen, während reines Diphenyltetrazin nach Seite 193 bei 192° schmilzt.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mandelsäurenitril in alkoholischer Lösung.

I. Versuch. In einer dickwandigen Flasche wurden 26,6 g Mandelsäurenitril (200 M-M.) in 52 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter Kühlung in einer Kältemischung allmählich unter Umschütteln 15 g Hydrazinhydrat (300 M-M.) hinzugefügt und dann die Flasche verkorkt bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach etwa 24 Stunden begannen sich dünne, gelbe Blättchen auszuscheiden. Nach zweitägigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute: 8,25 g, entsprechend 34,7% der Theorie. Schmp. 168 bis 173°. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt zunächst stieg, dann aber wieder sank. Die Substanz sinterte zunächst bei 177° und bildete bei 185° eine trübe Schmelze, die bei 193° klar wurde, nach erneutem Umkrystallisieren aber trat schon bei 172° Sintern ein, während der Schmelzpunkt unscharf zwischen 175—181° gefunden wurde. Die essigsaure Lösung des Körpers färbte sich mit Amylnitrit braunrot. Die Analysen ergaben annähernd die Zusammensetzung des Dibenzenylhydrazidins.

I. 0,1478 g gaben 0,3853 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.
0,1476 g gaben 30,4 ccm N bei 18° und 754 mm.

II. 0,1527 g gaben 0,3968 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.
0,1518 g gaben 31,6 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$ (238,15):	Gefunden: I.	II.
C	70,54	71,10	70,87 %
H	5,93	6,13	6,07 „
N	23,53	23,49	23,63 „ .

Die Substanz ist fast unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Benzol, leichter in warmem Alkohol, noch leichter in Chloroform; auch von Aceton und besonders von Eisessig wird die Substanz leicht aufgenommen.

II. Versuch. 53,2 g Mandelsäurenitril (400 M-M.), die in 104 ccm absolutem Alkohol gelöst waren, wurden wie bei dem ersten Versuch allmählich unter Kühlung mit 30 g Hydrazinhydrat (600 M-M.) versetzt und $2^1/_2$ Tage stehen gelassen. Ausbeute: 21 g Rohprodukt, entsprechend 44,1 % der Theorie. Schmp. 166—176° unter Gasentwicklung. Das Rohprodukt wurde in etwa 500 ccm siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten fielen 11 g in gelben, glänzenden Blättchen wieder aus, die den Schmp. 177—185° zeigten.

Durch Anwendung von weniger Alkohol (III. Versuch) wurde die Ausbeute an Dibenzenylhydrazidin bis auf 49,2 % der Theorie gesteigert, während dieselbe mit der Vermehrung des Hydrazinhydrats (IV. Versuch) abnimmt.

III. Versuch. 26,6 g Mandelsäurenitril (200 M-M.), 27 ccm absoluter Alkohol und 15 g Hydrazinhydrat (300 M-M.) ergaben 11,7 g Rohprodukt vom Schmp. 158—165°, entsprechend einer Ausbeute von 49,2 %.

IV. Versuch. 26,6 g Mandelsäurenitril (200 M-M.), 52 ccm absoluter Alkohol und 20 g Hydrazinhydrat (400 M-M.). Ausbeute: 6,5 g, entsprechend 27,3 % der Theorie. Schmp. 161–166°.

Die bei Versuch III und IV erhaltene Substanz wurde gemeinsam aus 550 ccm Alkohol umkrystallisiert; aus 18,2 g Rohprodukt wurden hierbei 11,1 g wiedergewonnen, die den Schmp. 168—178° zeigten.

Das so bei Gegenwart von Alkohol in der Kälte durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mandelsäurenitril gewonnene Dibenzenylhydrazidin färbte sich beim Erwärmen mit Amylnitrit in essigsaurer Lösung zum Teil gar nicht, zum Teil nur schwach rotbraun. Diphenyldihydrotetrazin wird also unter diesen Bedingungen höchstens in Spuren gebildet.

Dibenzenyl-hydrazidin-dichlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_4, 2HCl$.

2 g des obigen Dibenzenylhydrazidins wurden in 25 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit 75 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt. Dabei schied sich das Chlorhydrat als weißer, fein krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge sich beim Abkühlen in einer Kältemischung noch vermehrte. Nach 1—2 stündigem Stehen wurde das Salz abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Die Ausbeute betrug bis zu 1,95 g, entsprechend 74,6 % der Theorie. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt die Substanz bei 220° zu sintern, ist aber bei 280° noch nicht geschmolzen.

I. 0,1635 g gaben 25,8 ccm N bei 21° und 751 mm.
0,2672 g gaben 0,2489 g AgCl.
II. 0,2156 g gaben 0,1998 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4, 2HCl$ (311,09):		Gefunden: I.	II.
N	18,01	17,67	— %
Cl	22,80	23,04	22,93 „ .

Die Substanz zeigte somit die gleiche Zusammensetzung wie das von Pinner[1]) beschriebene Chlorhydrat. Nach seiner Angabe ist das Salz in Wasser schwer löslich; die von uns erhaltene Substanz war in kaltem Wasser leicht löslich; beim Kochen der wäßrigen Lösung aber schied sich sofort unlösliches Diphenyltriazol aus.

Dibenzenyl-hydrazidin-dinitrat, $C_{14}H_{14}N_4, 2HNO_3$.

0,8 g Dibenzenylhydrazidindichlorhydrat wurden in der eben nötigen Menge kalten Wassers gelöst und dann das gleiche Volumen konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt. Der sich hierbei ausscheidende weiße Körper wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,6 g.

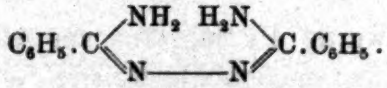
0,1576 g gaben 32,4 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4, 2HNO_3$:		Gefunden:
N	23,08	23,05 % .

[1]) Ann. Chem. 297, 250 (1897).

Pinner[1]) stellte das gleiche Salz in ähnlicher Weise, wie das Chlorhydrat, durch Verreiben der Base mit Salpetersäure dar und fand den Schmelzpunkt bei 114°; das von uns auf obigem Wege gewonnene Nitrat schmolz scharf bereits bei 100—101° unter Zersetzung.

Dibenzenyl-hydrazidin,



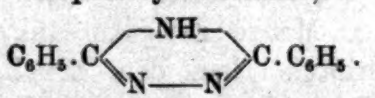
(Aus Dibenzenylhydrazidindichlorhydrat.)

Eine kalte wäßrige Lösung von 1,5 g Dibenzenylhydrazidindichlorhydrat wurde mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die als gelblichweißer, flockiger Niederschlag abgeschiedene freie Base wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man grünlichgelbe Blättchen, die bei 179° sinterten, bei 183° zu schmelzen anfingen und sich bei 188° in eine grünlichgelbe, klare Flüssigkeit verwandelten. Die Lösung der Substanz in Eisessig blieb beim Erwärmen mit Amylnitrit völlig farblos.

I. 0,1299 g gaben 0,3384 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.
0,1585 g gaben 33,6 ccm N bei 21° und 751,5 mm.
II. 0,1458 g gaben 0,3784 g CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$ (238,15):	Gefunden: I.	II.
C	70,54	71,04	70,78 %
H	5,93	5,96	— „
N	23,53	23,74	— „ .

Diphenyl-triazol,



(Aus Dibenzenylhydrazidindichlorhydrat.)

1,5 g Dibenzenylhydrazidindichlorhydrat wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung einige Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei schied sich ein weißer Körper aus, der auch auf Zusatz von mehr Wasser nicht mehr in Lösung zu bringen war. Nach dem Erkalten wurde die Substanz abgesaugt, mit

[1]) Ann. Chem. 297, 250 (1897).

Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der in Wasser leicht lösliche Rückstand erwies sich als Chlorammonium: Die wäßrige Lösung schied mit Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von Silbernitrat Chlorsilber ab und entwickelte beim Übersättigen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak.

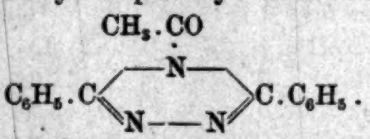
Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltenen weißen, chlorfreien Kryställchen schmolzen bei 189° und gaben bei der Analyse nachstehende Zahlen:

I. 0,1496 g gaben 0,4173 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
0,1253 g gaben 21,5 ccm N bei 19° und 746,5 mm.
II. 0,1327 g gaben 0,3704 g CO_2 und 0,0611 g H_2O.
0,1400 g gaben 24,1 ccm N bei 24° und 753,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3$ (221,12):	Gefunden: I.	II.
C	75,98	76,08	76,12 %
H	5,01	5,18	5,15 „
N	19,01	19,27	19,03 „ .

Pinner[1]) erhielt durch Kochen von Dibenzenylhydrazidin mit Eisessig bei nachherigem Verdünnen der Lösung mit Wasser wasserhaltiges Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3 + H_2O$, das bei 100° das Krystallwasser verliert und dann bei 192° schmilzt.

Acetyl-diphenyl-triazol,



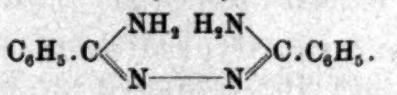
3 g Dibenzenylhydrazidin vom Schmp. 177—185° wurden mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreiem Natriumacetat und der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid 4 Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das hellbraune, flüssige Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und unter öfterem Umrühren mehrere Stunden stehen gelassen, wobei es allmählich erstarrte. Das Produkt wurde nunmehr abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und sodann zweimal aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Nadeln schmolzen bei 108°, während Pinner[2]) den Schmp. etwas niedriger, nämlich schon bei 105°, fand.

[1]) Ann. Chem. 297, 256 (1897). [2]) Ebenda.

I. 0,1496 g gaben 0,3969 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.
0,1460 g gaben 21,3 ccm N bei 20° und 749 mm.
II. 0,1412 g gaben 20,7 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}ON_2$ (263,13):	Gefunden: I.	II.
C	72,97	72,36	— %
H	4,97	5,16	— „
N	15,97	16,37	16,36 „ .

Dibenzenyl-hydrazidin,



[Aus Benzimidoäther nach Pinner.[1])]

11,11 g Hydrazinsulfat (75 M-M.) wurden fein zerrieben und in eine Lösung von 14,5 g Kali (260 M-M.) in 42 ccm Wasser (33prozent. Lösung) eingetragen. Das Gemisch wurde erkalten gelassen und dann 18,55 g salzsaurer Benzimidoäther (100 M-M.) hinzugefügt. Zuletzt wurde zur Lösung der gebildeten Ölschicht noch Alkohol hinzugegeben und das Gemisch 2 Tage stehen gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Extraktionsapparat mit Aceton ausgezogen. Der beim Abdestillieren des Acetons hinterbleibende Rückstand wurde in 2prozent. Essigsäure gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und aus dem Filtrat das Dibenzenylhydrazin mit Pottasche gefällt. Die Ausbeute betrug nur 1,8 g, entsprechend 15,1 % der Theorie. Das Rohprodukt begann bei 184° zu sintern und schmolz unscharf gegen 186°. Dasselbe wurde in 80 ccm siedendem 96prozent. Alkohol gelöst; beim Erkalten schieden sich 1,4 g wieder ab in gelbgrünen, glänzenden Blättchen. Die umkrystallisierte Substanz sinterte bei 183° und schmolz zwischen 184—190°. Der Schmelzpunkt blieb bei nochmaligem Umkrystallisieren unverändert. Die Angabe Pinners, nach der Dibenzenylhydrazidin erst bei 203° schmilzt, können wir somit nicht bestätigen. Die Lösung der Substanz in Eisessig gab mit Amylnitrit beim Erwärmen keine Rotfärbung.

Zum weiteren Vergleich wurde das so gewonnene Dibenzenylhydrazidin in das Chlorhydrat und das Nitrat übergeführt;

[1]) Ann. Chem. 297, 249 (1897).

ersteres war in kaltem Wasser leicht löslich und ging beim Erwärmen der wäßrigen Lösung unter Abspaltung von Salmiak in das unlösliche Diphenyltriazol über, letzteres schmolz bei 100—101°.

Die beiden Salze stimmten somit gleich der freien Base im ganzen Verhalten völlig überein mit den nach Seite 198 aus dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf Mandelsäurenitril dargestellten Verbindungen.

Einwirkung von Hydrazinmonochlorid und Cyankalium auf Benzaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Lösung:

[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure-nitril, $C_6H_5.CH{:}N.NH.CH(C_6H_5).CN$.

6,85 g Hydrazinmonochlorid (100 M-M.), das aus dem Bichlorid durch Erhitzen auf 140° im Xylolbad erhalten worden war, wurden in einer dickwandigen Flasche in 13 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einer solchen von 6,5 g Cyankalium (100 M-M.) in 13 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wurde sodann in einer Kältemischung abgekühlt und unter Umschütteln allmählich, zuerst tropfenweise, dann in größeren Portionen, 10,6 g Benzaldehyd (100 M-M.) hinzugefügt. Nachdem aller Benzaldehyd eingetragen, wurde die Flasche gut verkorkt, durchgeschüttelt und wieder in die Kältemischung gebracht. Zur Lösung des Benzaldehyds wurden 25 ccm Methylalkohol zugegeben. Nach kräftigem Durchschütteln wurde das Gemisch noch 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei schied sich bald schneller, bald langsamer ein hellgelber Körper aus, entweder als körnige Masse oder bei allmählicher Abscheidung in Form schöner Blättchen. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit einer Mischung gleicher Volumina Methylalkohol und Wasser ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 7 g, entsprechend 59,8% der Theorie.

Der Versuch wurde mehrmals unter denselben Bedingungen wiederholt. Dabei schwankten die Ausbeuten nur wenig; so wurden bei vier weiteren Versuchen 68,0%, 66,2%, 64,5% und 61,2% der Theorie erhalten (berechnet auf den an-

gewandten Benzaldehyd). Dagegen wurde der Schmelzpunkt der Rohprodukte verschieden zwischen 95° und 104° gefunden.

Als nach dem Absaugen des Rohproduktes die methylalkoholische Lösung noch einige Tage verkorkt stehen blieb, schied sich ein hellbrauner Körper aus, der zunächst zwischen 130—140°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol um 20—30° höher schmolz. Dieses Produkt wurde bisher nicht näher untersucht.

Das dunkelbraune, alkoholisch wäßrige Filtrat wurde endlich zur Trockne eingedampft und mit warmem absolutem Alkohol aufgenommen. Der weiße, unlösliche Rückstand enthielt vorwiegend Chlorkalium neben wenig Chlorammonium; aus dem dunklen alkoholischen Filtrat krystallisierte beim Erkalten nichts aus, nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb eine zähe, dunkelrote Masse.

Das zuerst erhaltene Rohprodukt wurde aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildete danach gelbe Blättchen, die bei 112° schmolzen und bei der Analyse die Zusammensetzung des Benzalhydrazinophenylessigsäurenitrils ergaben.

I. 0,1758 g gaben 0,4910 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.
0,1923 g gaben 31,2 ccm N bei 20° und 743 mm.
II. 0,1803 g gaben 0,5020 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.
0,1987 g gaben 32,8 ccm N bei 20° und 740 mm.
III. 0,1970 g gaben 32,4 ccm N bei 20° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$ (235,13):	Gefunden: I.	II.	III.
C	76,55	76,17	75,93	— %
H	5,57	5,98	5,83	— „
N	17,88	18,06	18,27	18,25 „ .

Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril ist sehr leicht löslich in warmem Alkohol, leicht in warmem Benzol, schwer in Äther und Ligroin; in Wasser ist es unlöslich. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit rotvioletter Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in hellgelben Flocken wieder gefällt.

Bei einem weiteren Versuch wurden statt einem Molekül zwei Moleküle Benzaldehyd unter sonst gleichen Bedingungen angewandt: 6,85 g Hydrazinmonochlorid (100 M-M.) und 6,5 g Cyankalium (100 M-M.) wurden in je 13 ccm Wasser gelöst

und zusammengegossen. Zu dieser Mischung wurden unter guter Kühlung allmählich wie oben 21,2 g Benzaldehyd (200 M-M.) hinzugefügt. Es schied sich sofort ein hellgelber Körper aus. Nach Zusatz von 20 ccm Methylalkohol wurde die Mischung noch 2 Tage stehen gelassen, wobei sich aber der Niederschlag nicht weiter vermehrte. Das abgesaugte und mit verdünntem Methylalkohol (1 : 1) gewaschene Produkt war intensiv gelb gefärbt; seine Menge betrug 18 g. Beim Behandeln mit kaltem Äther hinterblieben nur 0,6 g eines weißen in Äther unlöslichen Körpers, der bei 215° schmolz und von dem früher erhaltenen Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril völlig verschieden war. Aus der gelben ätherischen Lösung schied sich beim Verdunsten Benzaldazin aus; Schmp. 93°.

Einwirkung von Hydrazinbichlorid und Cyankalium auf Benzaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Lösung.

Zu dem Gemisch der Lösungen von 7,29 g Hydrazinbichlorid (100 M-M.) in 20 ccm Wasser und 6,5 g Cyankalium (100 M-M.) in 13 ccm Wasser wurden unter Kühlung portionsweise 10,6 g Benzaldehyd (100 M-M.) zugefügt und hierzu noch 25 ccm Methylalkohol gegeben. Es bildete sich sofort ein gelber Niederschlag. Er wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Beim Schütteln mit Äther ging er größtenteils in Lösung; die gelbe ätherische Lösung lieferte, der Verdunstung überlassen, nur Benzaldazin. Die in Äther unlösliche, weiße Substanz schmolz bei 214° und erwies sich durch den bei 215° liegenden Mischschmelzpunkt als identisch mit dem bei dem vorher beschriebenen Versuch erhaltenen Körper. Die beiden Rohprodukte wurden daher vereinigt und zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Nadeln schmolzen bei 215°. Ihre Menge betrug leider nur 0,3 g, so daß von einer näheren Untersuchung Abstand genommen werden mußte. Die Analyse paßte annähernd auf die empirische Formel $C_{11}H_{12}O_2N_4$.

I. 0,1058 g gaben 0,2161 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
0,1072 g gaben 23,6 ccm N bei 19° und 745 mm.
II. 0,1055 g gaben 23,4 ccm N bei 19° und 756,5 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_4$ (232,14):	Gefunden: I.	II.
C	56,86	56,22	— %
H	5,21	5,31	— „
N	24,14	24,69	25,28 „ .

[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure-nitril, $C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CN$.

(Aus Benzalhydrazin und Mandelsäurenitril).

8 g Benzalhydrazin[1]) (66 M-M.) wurden allmählich unter Kühlung mit Eis mit 9 g Mandelsäurenitril (66 M-M.) versetzt. Nach etwa einer Stunde begannen sich gelbe Blättchen abzuscheiden. Das Gemisch wurde verschlossen noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 11,7 g, entsprechend 75,4% der Theorie. Schmp. 103—106°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 111° gefunden, also fast bei der gleichen Temperatur, wie bei der nach dem vorigen auf anderem Wege erhaltenen Substanz. Gleich letzterer bildete die Verbindung aus Alkohol gelbe Blättchen und zeigte sich auch in der Löslichkeit und dem übrigen Verhalten als völlig identisch mit dem S. 203 beschriebenen Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril.

Verseifung des Benzalhydrazinophenylessigsäurenitrils.

I. Verseifung mit verdünnter Salzsäure in der Wärme: Bildung von Blausäure, Benzaldehyd und Hydrazin.

Eine abgewogene Menge Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril wurde in einem Fraktionskolben mit 20prozent. Salzsäure übergossen und das seitliche Ansatzrohr mit einem absteigenden Schlangenkühler verbunden, dessen unteres Ende in eine wäßrige Lösung von überschüssigem Hydrazinsulfat eintauchte. Sodann wurde durch die im Kolben befindliche Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde Wasserdampf hindurchgeleitet. Das Nitril ging dabei allmählich völlig in Lösung;

[1]) Darstellung nach Curtius und Franzen, Ber. 35, 3234 (1902).

mit den Wasserdämpfen destillierten Blausäure[1]) und Benzaldehyd über, welch letzterer sich mit dem Hydrazinsulfat zu Benzaldazin kondensierte. Dieses wurde auf gewogenem Filter gesammelt.

Die im Fraktionskolben hinterbliebene salzsaure Lösung wurde zur Bestimmung des gebildeten Hydrazins mit Wasser verdünnt und so lange mit Benzaldehyd versetzt, als sich noch Benzaldazin bildete, und bis der Benzaldehydgeruch deutlich bestehen blieb; das so erhaltene Benzaldazin wurde gleichfalls gewogen. Das Filtrat vom Benzaldazin wurde nochmals mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei schieden sich bei einem Versuch geringe Mengen eines weißen Produktes ab vom Schmp. 153°; dieses krystallisierte aus Benzol in kurzen, weißen Prismen, die bei 167° schmolzen. Eine Mischung des Körpers mit dem unten näher beschriebenen Benzalhydrazinophenylessigsäureamid zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Substanz war ferner in Äther und in Natronlauge unlöslich; mit verdünnter Schwefelsäure ging sie beim Kochen in Lösung unter Abspaltung von Benzaldehyd. Danach ist die Substanz zweifellos mit Benzalhydrazinophenylessigsäureamid identisch. Das Filtrat des Körpers vom Schmp. 153° wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mit Äther ausgezogen. Die wäßrige Lösung wurde in einen Fraktionskolben gebracht, mit Natronlauge übersättigt, zum Sieden erhitzt und das gebildete Ammoniak in einer mit überschüssiger Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen; beim Eindampfen der salzsauren Flüssigkeit hinterblieb Chlorammonium.

Benzalhydrazinophenylessigsäureamid wurde nur einmal erhalten; dies dürfte vielleicht auf die bei den weiteren Versuchen zur Verseifung angewandte größere Menge Salzsäure zurückzuführen sein, während im übrigen der gleiche Verlauf beobachtet wurde, wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergibt:

---

[1]) Die im Destillate vorhandene Blausäure wurde in einem besonderen Versuche, ohne Vorlage von Hydrazinsulfatlösung, in üblicher Weise als Berliner-Blau nachgewiesen.

Versuch	Angewandte Substanz	20prozent. Salzsäure	Benzaldazin in Vorlage	Benzaldazin in Rückstand
I.	4,70 g (20 M-M.)	16,5 ccm (90 M-M.)	2,55 g (10 M-M. = 2,08 g)	2,70 g (20 M-M. = 4,16 g
II.	4,70 g (20 M-M.)	46 ccm (252 M-M.)	2,35 g (10 M-M. = 2,08 g)	2,85 g (20 M-M. = 4,16 g)
III.	2,35 g (10 M-M.)	23 ccm (126 M-M.)	1,5 g (5 M-M. = 1,04 g)	1,3 g (10 M-M. = 2,08 g)
IV.	2,35 g (10 M-M.)	23 ccm (126 M-M.)	1,1 g (5 M-M. = 1,04 g)	

Bei Versuch I. wurden aus dem Rückstand außerdem 0,7 g Benzalhydrazinophenylessigsäureamid (Rohprodukt) und 0,2 g Chlorammonium erhalten.

II. Verseifung mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte:

[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure-amid, $C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO.NH_2$.

15 g Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril wurden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 60 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen, das Gefäß lose verschlossen und etwa 3 Tage stehen gelassen. Zur Erleichterung der Umsetzung wurde am zweiten Tag das feste Produkt mit der Salzsäure zusammen in einer Reibschale verrieben und dann wieder in den Kolben zurückgegossen. Das Nitril färbt sich auf Zusatz der Salzsäure sofort intensiv gelb und löst sich teilweise mit gelber Farbe auf. Bei Anwendung von mehr Salzsäure, wobei jedoch die Ausbeute sich verschlechtert, erfolgt zunächst völlige Lösung, alsdann scheidet sich aus der gelben Flüssigkeit allmählich das Amid ab als gelbweißer, krystallinischer Niederschlag. Nach dreitägigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt auf einem gehärteten Filter abgesaugt und zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Der anfangs gelbweiße Körper wurde beim Auswaschen heller, bisweilen fast weiß. Ausbeute: 14,9 g, entsprechend 92,9% der Theorie. Bei Vermehrung der Salzsäure-

menge (auf 2,4 g Nitril 25 ccm konz. Salzsäure) wurden nur 80% Amid erhalten.

Das rohe Amid (14,9 g) wurde in 270 ccm 96prozent. Alkohol unter Erwärmen gelöst; beim Erkalten fielen 10,2 g wieder aus in rein weißen, körnigen Krystallen. Diese sinterten beim Erhitzen bei 164° und schmolzen dann zwischen 165—167° unter Zersetzung. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol färbte sich dieser rötlichgelb, besonders dann, wenn das Rohprodukt etwas gelblich gefärbt war; aus der alkoholischen Lösung wurde aber auch in diesem Falle beim Erkalten rein weißes Amid erhalten.

I. 0,1557 g gaben 0,4050 g CO_2 und 0,0863 g H_2O.
0,1932 g gaben 29,2 ccm N bei 21° und 737 mm.
II. 0,1542 g gaben 0,4042 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}ON_3$ (253,13):	Gefunden: I.	II.
C	71,11	70,94	71,49 %
H	5,98	6,20	5,62 „
N	16,60	16,58	— „ .

Benzalhydrazinophenylessigsäureamid ist in warmem Alkohol mäßig löslich, schwer in kaltem; von Äther wird es nur wenig aufgenommen, in Wasser ist es ganz unlöslich. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich beim Kochen auf unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Salzsaures Hydrazino-phenyl-essigsäure-amid, $HCl, NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO.NH_2$.

1,26 g Benzalhydrazinophenylessigsäureamid (5 M-M.) wurden mit 7,5 ccm (7,5 M-M.) n-Salzsäure übergossen, dazu noch 7,5 ccm Wasser gegeben und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis kein Benzaldehyd mehr überging. Letzterer wurde durch Auffangen in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung quantitativ bestimmt:

Benzaldazin:	Berechnet:	Gefunden:
2,5 M-M.	0,5 g	0,4 g

Die salzsaure Lösung wurde im Vakuum bei 30—50° eingeengt und dann im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure völlig zur Trockne eingedunstet. Ausbeute: quantitativ 1 g (5 M-M.). Das Salz ist in Wasser spielend, in Alkohol

schwer löslich. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltenen weißen Blättchen sinterten bei 213° und schmolzen bei 215° unter Zersetzung.

0,0996 g gaben 17,7 ccm N bei 16° und 745,5 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON_3$, HCl (201,59):	Gefunden:
N 20,85	20,22 %.

[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure, $C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

3,8 g Benzalhydrazinophenylessigsäureamid (15 M-M.) wurden mit 22,5 ccm n-Salzsäure (22,5 M-M.) übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Der Körper löste sich dabei bis auf einen kleinen Rest, von dem die salzsaure Lösung durch Filtrieren befreit wurde. Sobald sich im übergehenden Destillat kein Benzaldehyd mehr nachweisen läßt, wird die Destillation unterbrochen und dann die salzsaure Lösung im Vakuum bei 40—50° zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene salzsaure Hydrazinophenylessigsäureamid wurde mit einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd (30 M-M.) in 12 ccm Wasser kurz zweimal aufgekocht, wobei lebhafte Ammoniakentwicklung eintrat, und dann erkalten gelassen. Nun wurde tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion auf Kongopapier hinzugefügt. Von der hierdurch gefällten gelben Schmiere wurde abfiltriert, das Filtrat deutlich salzsauer gemacht und mit Benzaldehyd geschüttelt. Dabei bildete sich allmählich ein weißer, flockiger Niederschlag; erst nach 2 Tagen war die Kondensation beendet. Das ausgefallene Produkt wurde in einer Reibschale mit Sodalösung angerieben, von dem ungelöst bleibenden Rückstand abfiltriert, aus dem Filtrat die gebildete Benzalhydrazinophenylessigsäure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder abgeschieden, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,1 g, entsprechend 44% der Theorie. Das Rohpropukt sinterte beim Erhitzen bei 147° und schmolz bei 149°. Durch Umkrystallisieren aus 8 ccm Alkohol wurden feine, lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, die bei 148° sinterten und bei 150° schmolzen.

I. 0,1460 g gaben 0,3802 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
0,2006 g gaben 18,8 ccm N bei 17° und 760 mm.
II. 0,1928 g gaben 18,5 ccm N bei 19° und 769 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13):	Gefunden: I.	II.
C	70,83	71,02	— %
H	5,55	5,83	— „
N	11,03	10,83	11,11 „ .

Der, wie oben erwähnt, bei der Behandlung mit Soda ungelöst bleibende Rückstand (0,2 g) schmolz zwischen 164 bis 167° und erwies sich hierdurch, sowie durch seine übrigen Eigenschaften als Benzalhydrazinophenylessigsäureamid. Dieses kann nur durch Einwirkung von Benzaldehyd auf unverseiftes Amid entstanden sein.

Hydrazino-phenyl-essigsäure, $NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$.

I. Aus salzsaurem Hydrazinophenylacetamid.

2 g salzsaures Hydrazinophenylacetamid (10 M-M.) wurden in eine kalte Lösung von 6,3 g krystallisiertem Barythydrat (20 M-M.) in 120 ccm Wasser eingetragen, wobei sich schon in der Kälte Ammoniakgeruch bemerkbar machte. Die Flüssigkeit wurde sodann 1 Stunde am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht und der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in die noch heiße Lösung ausgefällt. Das Filtrat vom Bariumkarbonat wurde auf dem Wasserbade eingeengt und dann vorsichtig tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zum Beginn der sauren Reaktion zugesetzt. Hierbei schied sich Hydrazinophenylessigsäure in weißen Blättchen aus. Ausbeute: 0,4 g, entsprechend 25% der Theorie. Das Rohprodukt schmolz bei 168—174°. Zur Analyse wurde die Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert; die so erhaltenen weißen, glänzenden Blättchen schmolzen bei 188—189°.

0,1615 g gaben 24,1 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$ (166,1):	Gefunden:
N 16,87	16,70 % .

II. Aus Benzalhydrazinophenylessigsäure.

1,3 g Benzalhydrazinophenylessigsäure (5 M-M.) wurden mit 10,5 ccm n-Salzsäure (10,5 M-M.) übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Der übergehende Benzaldehyd lieferte, in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen, 0,49 g Benzaldazin (berechnet:

0,52 g). Die zurückgebliebene salzsaure Lösung wurde mit Sodalösung vorsichtig fast neutralisiert, worauf die Hydrazinophenylessigsäure als weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,6 g, entsprechend 72,3% der Theorie. Schmp. 186 bis 189°. Aus der Lösung des Rohproduktes in der 23fachen Menge heißen Wassers schied sich die Säure beim Erkalten zur Hälfte wieder ab in weißen, glänzenden Blättchen.

0,1478 g gaben 0,3132 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.
0,1581 g gaben 23,1 ccm N bei 18° und 765 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$ (166,1):		Gefunden:
C	57,80	57,79 %
H	6,07	6,08 „
N	16,87	16,98 „ .

Hydrazinophenylessigsäure zeigt sowohl saure wie basische Eigenschaften: Sie wird dementsprechend sowohl von Alkalien wie von Säuren leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen bei vorsichtigem Neutralisieren wieder abgeschieden. Aus der wäßrigen Lösung fällt beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzalhydrazinophenylessigsäure als voluminöser Niederschlag oder in feinen Nadeln aus.

Die so durch Verseifung von Benzalhydrazinophenylessigsäurenitril gewonnene Hydrazino- und Benzalhydrazino-phenylessigsäure erwiesen sich als völlig identisch mit Vergleichspräparaten, die von Prabhakar[1]) auf ganz anderem Wege, durch Umsetzung von Phenylbromessigsäure mit Hydrazinhydrat, dargestellt waren.

Einwirkung von Hydrazinmonochlorid und Cyankalium auf Anisaldehyd.

13,7 g Hydrazinmonochlorid (200 M-M.) wurden in einer dickwandigen Flasche in 26 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 13 g Cyankalium (200 M-M.) in 26 ccm Wasser hinzugefügt. Auf Zusatz von 27,2 g Anisaldehyd (200 M-M.) trat starke Erwärmung ein, die Lösung trübte sich unter Gelbfärbung, und nach kräftigem Durchschütteln fiel ein hellgelber Körper aus. Das Reaktionsgemisch, das sehr stark nach Blausäure roch, wurde noch mit 50 ccm Methylalkohol versetzt und

[1]) Dies. Journ. [2] 96, 285 (1917).

verkorkt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag wurde nunmehr abgesaugt, mit verdünntem Methylalkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 24,5 g. Das Rohprodukt schmolz nach vorherigem Sintern zwischen 163—168° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei etwa 175° eine klare Schmelze bildete. Nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol schmolz die Substanz übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat von Anisaldazin[1]) bei 168°; die zunächst entstehende trübe Schmelze wurde bei 180° plötzlich klar.

Auch bei Wiederholung des Versuchs unter sorgfältiger Kühlung im Kältegemisch wurde nur Anisaldazin erhalten.

Einwirkung von Hydrazinmonochlorid und Cyankalium auf Salicylaldehyd.

6,35 g Hydrazinmonochlorid (100 M-M.) und 6,5 g Cyankalium (100 M-M.) wurden in je 13 ccm Wasser gelöst. In die vereinten Lösungen wurden allmählich 12,2 g (100 M-M.) Salicylaldehyd, der in 25 ccm Methylalkohol gelöst war, unter guter Kühlung und öfterem Umschütteln eingetragen. Es entstand sehr bald ein rosa gefärbter Niederschlag, der alsdann hellbraun und schließlich dunkelbraun wurde. Nach eintägigem Stehen wurde das Produkt abgesaugt, mit verdünntem Methylalkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 7,2 g. Die braune Substanz schmolz unscharf zwischen 181—187°. Zur Reinigung wurde sie aus heißem Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltenen feinen, orangegelben Nädelchen begannen bei 208° zu sintern und schmolzen bei 211°. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des o-Oxybenzaldazins, für das der Schmelzpunkt bei 213° angegeben wird.[2])

Einwirkung von Hydrazinmonochlorid und Cyankalium auf Önanthol.

Zu einem Gemisch der Lösungen von 6,85 g Hydrazinmonochlorid (100 M-M.) und 6,5 g Cyankalium (100 M-M.) in je

[1]) Vgl. Curtius u. Melsbach, dies. Journ. [2] 81, 549 (1910).
[2]) Vgl. Curtius u. Melsbach, ebenda, S. 546.

13 ccm Wasser wurde unter Kühlung in einer Kältemischung und Umschütteln 11,45 g Önanthol (100 M-M.) langsam zutropfen gelassen. Es fiel ein weißer, fester Körper aus. Nach Zusatz von 10 ccm Methylalkohol und 2—3 stündigem Stehen hatte sich die feste Substanz in ein schaumartiges Produkt verwandelt; um dieses in Lösung zu bringen, wurden weitere 70 ccm Methylalkohol hinzugefügt. Nachdem das Gefäß verschlossen 60 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde die Lösung von einer geringen Menge von ausgeschiedenem Chlorkalium durch Filtrieren befreit und dann im Vakuum eingedampft. Der weiße Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen; hierbei blieb Chlorkalium ungelöst. Durch Eindampfen des alkoholischen Auszuges wurde eine weiße Substanz erhalten, die bei 130° sinterte und zwischen 133—136° schmolz. Ausbeute: 2,3 g. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Aceton, löslich in warmem Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich Önanthol ab. Die alkoholische Lösung des Körpers färbt rotes Lackmuspapier blau. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden weiße, glänzende Blättchen erhalten, die bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferten:

0,1145 g gaben 0,2738 g CO_2 und 0,1295 g H_2O.
0,1111 g gaben 22,0 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2$ (128,15):		Gefunden:
C	65,55	65,22 %
H	12,58	12,65 „
N	21,87	21,98 „.

Die Substanz besitzt also die Zusammensetzung des Önanthylidenhydrazins,

$$CH_3.[CH_2]_5.CH:N.NH_2,$$

und ist, wie aus dem folgenden hervorgeht, in der Tat mit diesem identisch.

Einwirkung von Önantholcyanhydrin auf Benzalhydrazin.

18 g Benzalhydrazin (150 M-M.) wurden allmählich mit 21,1 g Önantholcyanhydrin (150 M-M.) versetzt. Die beiden Flüssigkeiten bildeten danach ein homogenes Gemisch; Er-

wärmung war dabei nicht wahrzunehmen. Auch nach 24 stündigem Stehen war keine Veränderung eingetreten. Das Gemisch wurde sodann auf dem Wasserbade in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 3 Stunden erhitzt; dabei trat Trübung ein infolge Abspaltung von Wasser, während sich zugleich auch Blausäure entwickelte. Beim Abkühlen im Kältegemisch wurde das Produkt nur zähflüssig. Es wurde daher mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung vom Wasser getrennt und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein grüngelbes Öl; dieses wurde durch dreimalige Destillation im Vakuum gereinigt. Man erhielt so 6,4 g einer grüngelben, lichtbrechenden Flüssigkeit, die unter 10 mm Druck bei 161—163° überging. In geringer Menge wurde dabei auch eine höher siedende Verbindung beobachtet, die bereits im Ansatzrohr zu gelben Krystallen erstarrte und an ihren Eigenschaften (Schmp. 93°) als Benzaldazin erkannt wurde.

Die Fraktion vom Siedep. 161—163° bei 10 mm lieferte bei der Analyse auf das seither noch nicht beschriebene Önanthylidenbenzalhydrazin,

$$CH_3.[CH_2]_5.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_5,$$

gut stimmende Zahlen, dürfte aber gleichwohl keine einheitliche Verbindung darstellen, da sich daraus bei längerem Stehen in der Kälte reichliche Mengen Benzaldazin in gelben, derben Krystallen ausschieden.

0,1547 g gaben 0,4386 g CO_2 und 0,1327 g H_2O.
0,1690 g gaben 19,2 ccm N bei 19° und 765,5 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2$ (216,18):		Gefunden:
C	77,71	77,33 %
H	9,33	9,59 „
N	12,96	13,09 „ .

Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von Önanthol-cyanhydrin und Benzalhydrazin trat auch bei Zimmertemperatur Reaktion ein.

Önanthyliden-hydrazin, $CH_3.[CH_2]_5.CH{:}N.NH_2$.

5 g Hydrazinhydrat (100 M-M.) wurden in 20 ccm Wasser gelöst und unter Abkühlung in einer Kältemischung und unter

Umschütteln 11,4 g Önanthol (100 M-M.) allmählich hinzugegeben. Es bildete sich zuerst ein flockiger Niederschlag, der sich auf Zusatz von weiterem Hydrazinhydrat in eine fette, klumpige Masse verwandelte. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Der so von neuem entstandene flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Körper war schneeweiß und fühlte sich etwas fettig an. Beim Aufbewahren im Exsiccator fing er nach 24 Stunden an schmierig zu werden, wahrscheinlich infolge der Bildung des flüssigen Azins unter der Einwirkung noch anhaftenden Önanthols. Das Produkt wurde deshalb durch Schütteln mit Äther vom Aldehyd und möglicherweise entstandenen Azin befreit, abgesaugt und mehrmals gut mit Äther ausgewaschen; es bildete danach rein weiße und völlig haltbare Blättchen, die bei 117° sinterten und bei 121—122° schmolzen. Ausbeute: 4,4 g. Aus Alkohol wurden glänzende sich fettig anfühlende Blättchen erhalten vom Schmp. 132°. Da die Substanz in ihren Eigenschaften mit dem durch Einwirkung von Hydrazinmonochlorid und Cyankalium erhaltenen Önanthylidenhydrazin völlig übereinstimmte, wurde von einer Analyse abgesehen.

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

I. 0,2210 g gaben in 15,85 g absolutem Alkohol 0,160° Erhöhung.
II. 0,4954 g gaben in 15,85 g absolutem Alkohol 0,342° Erhöhung.
III. 0,6980 g gaben in 15,85 g absolutem Alkohol 0,466° Erhöhung.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
Mol.-Gew.	128,15	100,2	105,1	108,7.

Als nach Beendigung des Versuches das Gefäß mit der alkoholischen Lösung zur Kontrolle gewogen wurde, ergab sich ein Alkoholverlust von 2,14 g. Zieht man diesen Verlust in Rechnung, so ergibt sich aus dem dritten Versuch das Molekulargewicht zu 125,63, ein Wert, der mit dem berechneten, 128,15, fast übereinstimmt.

Franzen und Eichler[1]) haben Önanthylidenhydrazin auf gleichem Wege „durch tüchtiges Durchschütteln von 1 Mol. Önanthol mit einer wäßrigen Lösung von 1 Mol. Hydrazinhydrat“ dargestellt; sie beschreiben dasselbe als stark licht-

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 251 (1910).

brechende, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 164—165° unter 12 mm Druck. Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen, unter Anwendung äquimolekularer Mengen, die von Franzen und Eichler beschriebene flüssige Verbindung zu erhalten; eine solche entsteht aber nach dem folgenden leicht, wenn man 2 Mol. Önanthol mit 1 Mol. Hydrazinhydrat in Reaktion bringt. Das so gewonnene Önanthylidenazin siedet im Vakuum ungefähr bei der gleichen Temperatur wie das Önanthylidenhydrazin von Franzen und Eichler. Auch Versuche, die Herr Simonet schon vor längerer Zeit auf Veranlassung von Herrn Prof. Curtius über die Einwirkung von Önanthol auf Hydrazinhydrat im Heidelberger Institut ausgeführt hat[1]), stehen mit den von uns gefundenen Ergebnissen völlig im Einklang; nach seinen Beobachtungen bildet Önanthylidenhydrazin schöne, weiße Krystalle vom Schmp. 136°, während Önanthylidenazin eine farblose Flüssigkeit darstellt, die unter 11 mm Druck bei 163° siedet. Das ist aber der gleiche Siedepunkt, den Franzen und Eichler für ihr Önanthylidenhydrazin angeben. Es ist somit in hohem Grade wahrscheinlich, daß die von Franzen und Eichler beschriebene flüssige Verbindung kein Önanthylidenhydrazin, sondern Önanthylidenazin darstellt.

Önanthyliden-azin,

$$CH_3.[CH_2]_5.CH{:}N.N{:}CH.[CH_2]_5.CH_3.$$

26,8 g Önanthol (234 M-M.), die sich in einem in eine Kältemischung gestellten Erlenmeyer-Kolben befanden, wurden allmählich mit 5 g Hydrazinhydrat (100 M-M.) versetzt. Nachdem die Hälfte des Hydrazinhydrats zugegeben, schied sich ein weißer Körper aus, der mit mehr Hydrazinhydrat in ein Öl überging. Letzteres wurde mit Äther aufgenommen, von dem gleichzeitig entstandenen Wasser getrennt und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine kaum gelb gefärbte Flüssigkeit. Mehrmalige Destillation im Vakuum lieferte ein konstant siedendes Produkt, das unter 9 mm Druck bei 148° überging. Ausbeute: 7,8 g..

[1]) Vgl. Curtius u. Franzen, Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftl. Klasse, Abteilung A, Jahrgang 1914, 7. Abhandlung, S. 32.

I. 0,2881 g gaben 0,7860 g CO_2 und 0,3190 g H_2O.
0,2214 g gaben 24,7 ccm N bei 22° und 764,5 mm.
II. 0,1890 g gaben 0,5152 g CO_2 und 0,2058 g H_2O.
III. 0,1652 g gaben 0,4501 g CO_2 und 0,1810 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{28}N_2$ (224,24):	Gefunden: I.	II.	III.	
C	74,92	74,41	74,35	74,31	%
H	12,58	12,39	12,18	12,26	„
N	12,50	12,65	—	—	„.

Önanthylidenazin bildet eine farblose Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt; letztere schmilzt bei −13°.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Über neue synthetische Glucoside;

von

Ferdinand Mauthner.

(Eingegangen am 13. Mai 1918.)

In Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen[1]) über die Synthese von Oxyketonglucosiden habe ich neuerdings die Synthese des Glucosides des Acetovanillons durchgeführt. Das für die Synthese nötige Ausgangsprodukt, das Acetovanillon, konnte nach dem vor einigen Jahren von Finnemore[2]) ausgearbeiteten Verfahren gewonnen werden. Nach dieser Reaktion läßt man auf eine ätherische Lösung von Benzoylvanillin Methylmagnesiumjodid einwirken, oxydiert den entstehenden sekundären Alkohol zum Keton und spaltet schließlich durch Kochen mit Natronlauge die Benzoylgruppe ab. Durch Kondensation des Acetovanillons in alkalischer Lösung mit β-Acetobromglucose bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Tetra-

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 564 (1912); 88, 764 (1913).
[2]) Journ. Chem. Soc. 93, 1520; Chem. Centr. 1908, II, S. 1173.

glucoacetovanillon, aus welchem Körper man durch Verseifung mit Barytlauge bei niedriger Temperatur das Glucoacetovanillon gewinnt. Da das Acetovanillon von Finnemore[1]) aus dem Apocynum cannabium isoliert worden ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß man später auch dessen Glucosid in der Natur auffinden wird.

Die Untersuchung wurde auch auf mehrere in dem Pflanzenreiche sehr verbreitete Glucosidsäuren ausgedehnt. Aus der Betula lenta[2]) sowie auch noch aus vielen anderen Pflanzen wurde das Gaultherin isoliert, welches bei der Hydrolyse in salicylsaures Methyl und Glucose zerfällt. Da dieses Glucosid äußerst leicht hydrolysiert wird, so wurde die Synthese seines Acetylderivates ausgeführt; man wird darum durch Acetylierung des Naturproduktes die Identifizierung vornehmen können. Die Synthese des Tetraacetylgaultherins konnte durchgeführt werden[3]) mit geringer Ausbeute durch längeres Schütteln einer acetonisch-alkalischen Lösung von Salicylsäuremethylester mit Acetobromglucose. Vor Kurzem hatte P. Karrer[4]) auf anderem Wege, durch Einwirkung von Acetobromglucose auf Silbersalicylat, zwei Verbindungen, den Salicylsäuretetraacetylglucoseester und das Salicylsäuretetraacetyl-d-glucosid, erhalten.

Des weiteren habe ich mein Verfahren[5]) zur Synthese von Glucosidsäuren auf aromatische Oxycarbonsäuren mit ungesättigter Seitenkette angewandt und so die ersten Vertreter der Glucosidsäuren mit ungesättigter Seitenkette erhalten. Aus dem Paracumarsäuremethylester wurde durch Kondensation mit Acetobromglucose der Tetraacetylglucoparacumarsäuremethylester gewonnen, aus welchem durch Verseifung mit Barytlauge die Glucoparacumarsäure entstand. Der Ferulasäuremethylester lieferte durch Kondensation mit Acetobromglucose den Tetraacetylglucoferulasäuremethylester, aus welchem durch Abspaltung der Acetylgruppen und gleichzeitige Verseifung des Methylesters die Glucoferulasäure entstand.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 1513; Chem. Centr. 1908, II, S. 1173.

[2]) Schneegans, Pharm. Centralhalle **38**, 27 (1897).

[3]) Der experimentelle Teil dieser Arbeit war bereits Mai 1916 abgeschlossen, jedoch konnte er aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht werden.

[4]) Ber. **50**, 836 (1917). [5]) Dies. Journ. **82**, 271 (1910).

Experimenteller Teil.

Tetraacetylglucoacetovanillon.

Das zur Darstellung obiger Verbindung nötige Acetovanillon wurde nach dem Verfahren[1]) von Finnemore gewonnen. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzoylvanillin wurde statt der ätherischen eine benzolische Lösung des letzteren Körpers angewandt wegen der leichteren Löslichkeit. Zur Ausführung der Kondensation wurden 3,8 g Acetovanillon in einer Lösung von 0,9 g Natriumhydroxyd und 20 ccm Wasser aufgelöst. Zu dieser Lösung fügt man zunächst 20 ccm Aceton und dann unter äußerer Kühlung, damit die Temperatur nicht über 18° steigt, eine acetonische (10 ccm) Lösung von 9,3 g Acetobromglucose. Nach einer halben Stunde fügt man nochmals 10 ccm Aceton zum Reaktionsgemisch hinzu. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit, worauf man noch 10 ccm Wasser und 10 ccm Aceton zugibt, wobei das Gemisch wieder homogen wird. Die Lösung läßt man 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, saugt dann das Aceton bei Zimmertemperatur ab und gießt das zurückbleibende Öl in Wasser. Das Produkt wird öfters gut mit Wasser ausgewaschen, in warmem Methylalkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das Acetylprodukt in farblosen Krystallen ab. Schmp. 156—157°.

0,1591 g gaben 0,3237 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{28}O_{12}$:		Gefunden:
C	55,64	55,48 %
H	5,64	5,51 „ .

Die Verbindung ist in warmem Alkohol leicht löslich. Das Produkt löst sich leicht in warmem Benzol und Aceton. In Ligroin ist das Acetylprodukt auch in der Wärme sehr schwer löslich.

Glucoacetovanillon.

Zur Ausführung der Verseifung wurden 4 g fein gepulvertes Tetraacetylglucoacetovanillon mit 200 ccm 6prozent. Barytlauge 16 Stunden lang auf der Maschine gut durchgeschüttelt.

[1]) A. a. O.

In der Reaktionsflüssigkeit waren Krystalle suspendiert, welche abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen wurden. Das Gewicht der Substanz war 1,9 g. Sie schmolz bei 223° und zeigte sich nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser identisch mit dem nachher beschriebenen Glucoacetovanillon. Die von den Krystallen abfiltrierte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxydes mit Kohlensäure gesättigt und das ausgeschiedene Bariumcarbonat abfiltriert. Die Lösung ward im Vakuum bei 10 mm Druck und 40° eingedampft. Am Ende der Konzentration begann die Substanz auszukrystallisieren, dann wurde die Destillation unterbrochen, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das Glucosid krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 223—224° schmelzen.

0,1500 g gaben 0,3019 g CO_2 und 0,0829 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_8$:		Gefunden:
C	54,87	55,86 %
H	6,09	6,14 „ .

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht dagegen in warmem Wasser. Das Glucosid ist löslich in warmem Alkohol. Der Körper ist in warmem Äther, in Benzol und Aceton sehr schwer löslich. In Petroläther und Ligroin ist die Substanz unlöslich.

Tetraacetylglucosalicylsäuremethylester. (Tetraacetylgaultherin.)

Die Kondensation von Acetobromglucose mit Salicylsäuremethylester bereitete anfangs Schwierigkeiten, da der Ester ein schwer lösliches Natriumsalz bildet. Wenn man zur acetonischen Lösung von Acetobromglucose und Salicylsäuremethylester Natronlauge hinzufügt, so scheidet sich das Natriumsalz des Esters ab, und die beiden Körper treten überhaupt nicht in Reaktion. Diese Schwierigkeit konnte dadurch behoben werden, daß die auf obige Weise dargestellte Lösung mehrere Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten wurde und in der so entstandenen Emulsion die Reaktion, wenn auch mit geringer Ausbeute, dennoch eintrat.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt: 2,9 g Salicylsäuremethylester und 8 g Acetobromglucose werden in 20 ccm

Aceton gelöst. Zu dieser Flüssigkeit wird unter äußerer Kühlung bei 18° eine Lösung von 0,9 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser langsam hinzugefügt. Nachher gibt man noch 10 ccm Wasser und 15 ccm Aceton zum Reaktionsgemisch zu. Die so entstandene Emulsion wird 4 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und mit ganz verdünnter Natronlauge mehrmals ausgewaschen. Nachher wird es mit Wasser sehr gut ausgewaschen und zur weiteren Reinigung aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1568 g gaben 0,3138 g CO_2 und 0,0738 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_{12}$:		Gefunden:
C	54,77	54,56 %
H	5,39	5,23 „

Der Tetraacetylglucosalicylsäuremethylester bildet farblose Blättchen, die bei 154—155° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Benzol. In Ligroin und Petroläther ist der Körper auch in der Wärme unlöslich. In warmem Äther ist das Acetylprodukt schwer löslich.

Tetraacetylglucoparacumarsäuremethylester.

Die Paracumarsäure wurde nach den Angaben von Posner[1]) dargestellt und zur weiteren Reinigung aus warmem Wasser umkrystallisiert. Nach der Veresterung mit absolutem Methylalkohol und Salzsäuregas wurde der Ester aus Ligroin umkrystallisiert.

Zur Kondensation werden 4,3 g Paracumarsäuremethylester und 9,8 g Acetobromglucose in 30 ccm reinem Aceton gelöst. Hierauf wird zum Reaktionsgemisch langsam unter äußerer Kühlung, so daß die Temperatur nicht über 18° steigt, eine Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit trübt sich nach einer halben Stunde, wird dann mit noch 20 ccm Aceton versetzt und 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion muß die Flüssigkeit neutrale oder ganz schwach alkalische Reaktion zeigen. Das Aceton wird

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 428 (1910).

bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgesaugt und das zurückbleibende ölige Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Die Substanz wird in warmem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und die noch warme Lösung mit wenig Wasser versetzt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das Acetylprodukt in farblosen Krystallen aus, die bei 160—161° schmelzen.

0,1650 g gaben 0,3428 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{28}O_{12}$:		Gefunden:
C	56,69	56,64 %
H	5,51	5,40 „

Der Tetraacetylglucoparacumarsäuremethylester ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Ligroin ist die Substanz in der Wärme sehr schwer löslich und in Petroläther fast unlöslich.

Glucoparacumarsäure.

Die Verseifung des Acetylproduktes wird derart ausgeführt, daß man das Produkt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Barytlauge zusammenschüttelt, das überschüssige Bariumhydroxyd mit Kohlensäure ausfällt und das entstandene Bariumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und das ausfallende Bariumsulfat abfiltriert. Bei dem Einengen des Filtrats scheidet sich das Glucosid aus.

Zur Verseifung wurden 4 g fein gepulvertes Acetylprodukt mit 200 ccm 6prozent. Barytlauge 16 Stunden lang auf der Maschine gut durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit ward filtriert und mit Kohlensäure gesättigt. Das ausgeschiedene Bariumcarbonat ward an der Nutsche abfiltriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und die Mutterlauge genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Das Bariumsulfat wurde durch eine Pukallsche Zelle von der Lösung getrennt und das Filtrat im Vakuum bei 10 mm Druck und 40° eingedampft. Wenn das Produkt sich auszuscheiden beginnt, unterbricht man das Eindampfen und filtriert nach dem Abkühlen ab. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus warmem Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlauge wird im Exsiccator eingedunstet und das zurückbleibende Produkt aus Wasser um-

krystallisiert, wodurch man noch kleine Mengen des Glucosids gewinnt. Ausbeute 70%. Die Verbindung bildet farblose Nadeln, die bei 194—195° schmelzen.

0,1496 g gaben 0,3023 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_8$:		Gefunden:
C	55,21	55,10%
H	5,52	5,54 „ .

Das Glucosid löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in warmem Wasser. Das Produkt löst sich leicht in warmem Aceton. In Benzol ist die Substanz auch in der Wärme sehr schwer löslich und in warmem Äther fast unlöslich.

Tetraacetylglucoferulasäuremethylester.

Die zu nachfolgenden Versuchen nötige Ferulasäure wurde nach den Angaben von Posner[1]) gewonnen. Der weiter aus der Säure dargestellte Methylester wurde durch Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol gereinigt.

Zur Ausführung der Kondensation werden 4,2 g Ferulasäuremethylester und 9 g Acetobromglucose in 30 ccm Aceton gelöst. Zum Reaktionsgemisch fügt man unter äußerer Kühlung bei 18° eine aus 0,9 g Natriumhydroxyd und 10 ccm Wasser bereitete verdünnte Natronlauge langsam hinzu. Nach halbstündigem Stehen gibt man noch 20 ccm Aceton zu und läßt die Mischung 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Aceton wird hierauf bei Zimmertemperatur im Vakuum abgesaugt und das zurückbleibende Öl mit Wasser öfter gut ausgewaschen. Das Produkt wird in warmem Methylalkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Man fügt zur Flüssigkeit noch in der Wärme etwas Wasser, worauf beim Abkühlen die Substanz auskrystallisiert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1596 g gaben 0,3270 g CO_2 und 0,0808 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{30}O_{13}$:		Gefunden:
C	55,76	55,87%
H	5,57	5,62 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 435 (1910).

Das Acetylprodukt bildet farblose Nadeln, die bei 125 bis 126° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Benzol. Das Produkt ist etwas schwerer löslich in Äther. In Ligroin ist das Acetylprodukt sehr schwer löslich und in Petroläther auch in der Wärme fast unlöslich.

Glucoferulasäure.

Zur Verseifung des Acetylderivats wurden 4 g feinst gepulverte Substanz mit 200 ccm 6 prozent. Barytlauge 16 Stunden lang auf der Maschine kräftig durchgeschüttelt, sodann von wenig (0,5 g) unveränderter Substanz abfiltriert und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Das Bariumcarbonat ward abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert und das ausgeschiedene Bariumsulfat durch eine Pukallsche Zelle von der Flüssigkeit getrennt. Die Lösung wurde darauf im Vakuum bei 10 mm Druck und 40° bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Aus der erkalteten Flüssigkeit wurde das Glucosid abfiltriert und zur weiteren Reinigung aus warmem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 55%. Die Mutterlauge wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht, wodurch man noch weitere kleine Mengen Substanz erhielt.

0,1591 g gaben 0,3135 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_9$:		Gefunden:
C	53,92	53,74 %
H	5,61	5,58 „

Das Glucosid krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 186—187° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in warmem Wasser, etwas schwerer in kaltem. In warmem Benzol ist sie sehr schwer löslich und in warmem Äther fast unlöslich.

Die für die Synthese der Glucoparacumarsäure nötigen Präparate wurden von Herrn Dr. Paul Beer dargestellt.

Budapest, den 7. Mai 1918.